

**Tartu Ülikool**  
**Loodus- ja tehnoloogiateaduskond**

**Taavi Tikk**

**Tehnoloogiliste nanolisandite mõju süsinikkiudplastiku  
mehhaanilistele omadustele**

**Magistritöö**

**Juhendajad:**  
**Tragi OÜ juhataja Heino Kõrvel**  
**Phd Hele Siimon**

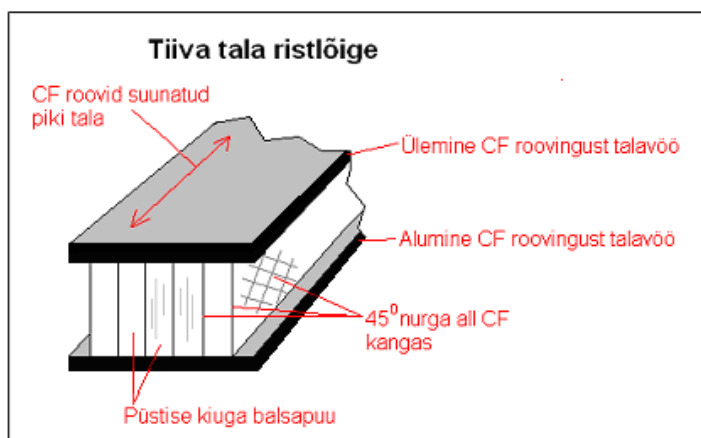
**Tartu 2013**

# SISUKORD

|  |    |
|--|----|
| Sissejuhatus .....   | 3  |
| 1 Kirjanduse ülevaade .....  | 6  |
| 1.1 Süsinikkiud.....   | 6  |
| 1.2 Epoksüüdvaik.....  | 7  |
| 1.3 Süsiniknanotorud .....   | 8  |
| 1.4 Eelimmutatud süsinikmaterjal (Prepreg).....                              | 12 |
| 1.5 Töös kasutatud materjalid: .....   | 14 |
| 1.5.1 Süsinikkiudrooving .....   | 14 |
| 1.5.2 Epoksüüdvaik ja kõvendi .....  | 15 |
| 1.5.3 Nanolisand – CNT-de kontsentratsioon .....                             | 15 |
| 1.5.4 Prepreg-materjal .....   | 16 |
| 1.6 Termotöötlus .....   | 17 |
| 2 Katsekehade valmistamine .....   | 18 |
| 2.1 Tõmbekatsekehad.....   | 19 |
| 2.2 Survekatsekehad.....   | 20 |
| 2.3 Valitud temperatuuriprogramm.....  | 21 |
| 3 Valmistatud komposiitide uurimise katsed .....                             | 24 |
| 3.1 Katseseade.....  | 24 |
| 3.2 Tugevuskatsete ja pinnauuringute läbiviimine.....                        | 25 |
| 3.2.1 Tõmbekatsed .....  | 25 |
| 3.2.2 Survekatsed .....  | 26 |
| 3.2.3 Ristlõike pinna uuringud .....   | 26 |
| 3.3 Mõõdetud tulemused.....  | 27 |
| 3.3.1 Tõmbekatsed .....  | 27 |
| 3.3.1.1 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga katsekehade tõmbekatsed ..     | 27 |
| 3.3.1.2 Termotöödeldud puhta epoksüüdvaiguga katsekehade tõmbekatsed ..      | 28 |
| 3.3.1.3 Termotöötluseta nanolisandiga katsekehade tõmbekatsed.....           | 29 |
| 3.3.1.4 Termotöötluseta nanolisandiga katsekehade tõmbekatsed.....           | 30 |
| 3.3.1.5 Prepreg katsekehade tõmbekatsed.....                                 | 31 |
| 3.3.2 Survekatsed .....  | 32 |
| 3.3.2.1 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga katsekehade survekatsed ...    | 32 |
| 3.3.2.2 Termotöödeldud puhtast epoksüüdvaiguga katsekehade survekatsed ..... | 33 |
| 3.3.2.3 Termotöötluseta nanolisandiga katsekehade survekatsed.....           | 34 |
| 3.3.2.4 Termotöödeldud nanolisandiga katsekehade survekatsed .....           | 35 |
| 3.3.2.5 Prepreg katsekehade survekatsed .....                                | 36 |
| 3.3.3 Katsekehade ristlõike uuring.....                                      | 37 |
| 3.3.3.1 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga tõmbekatsekeha .....           | 37 |
| 3.3.3.2 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga survekatsekeha .....           | 39 |
| 3.3.3.3 Prepreg-materjalist katsekeha toorik.....                            | 41 |
| 3.4 Tulemused ja arutelu .....   | 43 |
| 3.4.1 Tõmbekatsed .....  | 43 |
| 3.4.2 Survekatsed .....  | 48 |
| Kokkuvõte .....  | 52 |
| Summary .....  | 54 |
| Kasutatud kirjandus.....   | 56 |

## Sissejuhatus

Käesolev magistritöö on teostatud koostöös OÜ Tragi-ga, tuginedes eeskätt ühele konkreetsele probleemile nende poolt toodetavate mehitamata lennukite konstruktsioonis, teisalt aga proovides koos sellega jõuda järeldusele parimas ja tehnoloogilisimas materjalide kombinatsioonis, mida oleks tänapäevaste võimaluste juures mõeldav Tragi OÜ tootmisprotsessis kasutada. See töö arendab edasi bakalaureusetöö sisuks olnud teematikat [1]. Eelnevast tööst selgusid süsinikkiudplastiku mehhaanilised omadused, nende sõltuvus ristlõikest ja ka termotöötluste mõju sellisele komposiidile. Ka praegu on lõppeesmärgiks lennuki tiiva paneelide ühendamiseks kasutatavates ühenduskeeltes ja tiivas olevates talavöödes parima materjalilahenduse leidmine, mis võimaldaks optimeerida materjalide kasutust ja saada infot täpsemate tugevusarvutuste tegemiseks. Sellest lähtuvalt on vaja läbi mehhaaniliste omaduste mõõdistamise leida praegu turul olevate lähtematerjalide kombineerimise kaudu kõige parem lahendus ja tehnoloogia selliste eesmärkide saavutamiseks.



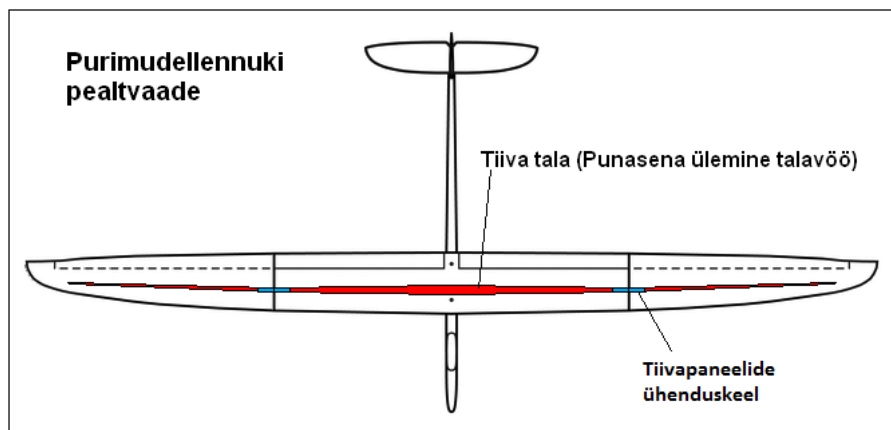
**Joonis 1.** Tiiva tala ristlõige

Joonisel 1. on näidatud Tragi OÜ poolt toodetavate lennukite tiibades oleva tala ristlõige.



**Joonis 2.** Tiiva ühenduskeel

Joonisel 2. on näidatud tiivapaneelide vaheline ühenduskeel. Oma ehituselt on see sarnane tiivas olevate talavöödega.



**Joonis 3.** Purimudellennuki pealtvaade [2]

Joonisel 3. on kujutatud tala ja ühenduskeelte paiknemine lennuki tiivas. Süsinikkiud-roovid paiknevad talavöödes ja ühenduskeeltes pikki tiiba.

Vaadeldes kaugemale, on vajadus projekteerida selline mehitamata purilennuk, milles kasutatav materjali hulk on optimaalne, erinevate konstruktsioonidetailide materjalijaotused korrektsed ja tervikkonstruktsiooni kaal viidud selle läbi võimalikult madalale.

Autori bakalaureusetööst saadud andmete järgi on hetkel tootmises olevate mehitamata purilennukite tiivatala dimensioneerimist optimeeritud, kuid üha suureneva turu surve

tõttu on vaja tervikkonstruktiooni kaalu vähendada. Samade materjalide kasutamise korral tooks kaalu ja materjalihulga vähendamine kaasa konstruktsioonelementide tugevusomaduste piiri nihkumise lähemale kriitilisele, mille tõttu hakkaksid tekkima suure pinge olukordades tiivatalade või muude struktuuriliste elementide purunemised. Seepärast on vaja otsida võimalusi tiiva tala materjali tugevusomaduste parandamiseks. Siit kasvas välja käesoleva magistritöö eesmärk: uurida praegu tootmises oleva süsinikkiudplasti tugevdamise võimalusi.

# 1 Kirjanduse ülevaade

## 1.1 Süsinikkiud

Süsinikkiudmaterjali (CF-materjali) peamine kasutusala on komposiitmaterjali armatuurina tugevusomaduste parandamiseks. Süsinikkiudu (CF) võib leida väga erinevatest kohtadest, nagu näiteks konstruktsioonilistest lennuki detailidest ja tuuleturbiinide labadest, lõpetades hokikeppide ja meditsiiniliste proteesidega. Süsinikkiud on kasutusel peaaegu kõigis lennuvahendeid tootvates ettevõtetes. Oma heade mehhaaniliste omaduste tõttu on süsinikkiud välja vahetanud paljud metallisulamid. Väga suurt edu on saavutanud antud materjal just kohtades, kus kaalu ja tugevuse suhe on esmatähtis. Valdavalt kasutatakse seda kiudmaterjali komposiidis koos epoksüüdvaigust maatriksiga. Oma olemuselt on süsinikkiud peenikesed materjalikiud läbimõõduga 0.005-0.01mm ja koosnevad peamiselt süsiniku aatomitest. Aatomid moodustavad kristalle, mis omakorda formeerivad ahela piki kiu telge. Tänu kristallide korrapärasele asetusele on kiud tugevad, arvestades nende läbimõõtu. Antud süsinikkiu roovid saadakse tuhandete selliste kiudude ühendamisel väga väikese koguse epoksüüdvaiguga, mis on sideaineks [3].



**Joonis 4.** CF-rooving [4]

Tragi OÜ-s on kasutusel süsinikkiudrooving, mis on keritud rullidele, nagu joonisel 4.

Süsinikkiudude ajalugu ulatub 19.sajandi lõppu, kus Thomas Edison kasutas süsiniku kiude hõõglampides. Olgugi, et nendel kiududel polnud selliseid mehhaanilisi omadusi nagu tänapäevases kasutuses olevatel, olid nad oma kuumuskindluse tõttu suurepärased elektrijuhid just antud rakenduses. Need kiud olid toodetud tselluloosi sisaldavatest materjalidest nagu näiteks bambus või puuvill. 1950-ndatel kasutusele võetud kunstiid võimaldas saavutada tõmbetugevusi, mis on sarnased ka tänapäevastel kiududel. Hiljem võeti kasutusele juba parem süsinikkiu valmistamise lähteaine, polüakrüülonitriil (PAN). PAN prekursori kasutuselevõtt tõstis süsinikkiu tõmbetugevuse terase omast tunduvalt kõrgemale ja andis ka suure elastsusmooduli [5].

Tänapäeval enimkasutatav CF roovingute tootmine toimubki PAN prekursorist. Prekursor saadakse akrüülonitriili, komonomeeri ja lahusti katalüüsil toimival polümerisatsioonil. Edasiselt keerutatakse tsentrifugaaljõuga PAN-st välja kiud. Kiud loputatakse ja järeltötluse tulemusel saadaksegi kasutatav puhas prekursor. Edasiselt toimub oksüdeerumine 250-300 °C juures õhu keskkonnas, millele järgneb karboniseerimine 1000-1500 °C juures lämmastiku keskkonnas. Saadud vahepealne kiud varieerub oma omaduste poolest sõltuvalt prekursori kvaliteedist ja eelnevate tötlusprotsesside eripäradest. Pärast neid protsesse tehakse kaitsev pinnatötlus ning koondatakse kiud vajamineva kiudude hulgaga roovideks [6].

## **1.2 Epoksüüdvaik**

Selleks, et CF kiudu komposiidis siduda sobiks ühe variandina epoksüüdvaik, mis lubab CF kiust vormida väga erinevate kujudega detaile, samal ajal võimaldades ära kasutada kõiki CF-i kasulikke omadusi. Epoksüüdvaigud on väga laialt levinud maatriksid just oma heade termiliste, mehhaaniliste ja elektriliste omaduste tõttu. Samuti on neil hea dimensionaalne stabiilsus ja keemiline vastupidavus [7]. Epoksüüdvaik ise koosneb madala molaarmassiga monomeeridest või kõrgema molaarmassiga polümeeridest, millel on tavaliselt vähemalt kaks epoksü-rühma. Epoksüüdvaike toodetakse tööstuslikult ja suurtes kogustes väga erinevates variatsioonides. Siiski baseeruvad nad

valdavalt naftal. Kuna epoksüüdid koosnevad erinevate ahela pikkusega polümeeridest, on nende kõvenemisel pigem amorfse faasi ülekaal. Kui kasutada kõrge „puhtusega“, ehk ühtlase polümeerahelate pikkusega epoksüüdvaiku, on oht nende korrapärasema ahelate jaotuse tõttu kritalliliste piirkondade tekkeks. Üks kõige laiemalt toodetud epoksüüdvaikudest on Bisfenool-A ja epiklorohüdroksiini rektsioonil saadav vaik. See on väheste lõhnaga ja läbipaistev vaik. Väga tähtis näitaja epoksüüdvaigu puhul on epoksüüd-number, mis on epoksüüdi ekvivalent 1kg.-s vaigus (Eq./kg). Seda võib esitada ka ekvivalentkaaluna, mis on vaigu kaal grammides, milles on 1mool epoksüüdi ekvivalenti (g/mol).

$$\text{Ekvivalent kaal (g/mol)} = 1000 / \text{epoksüüd-number (Eq./kg)}$$

Ekvivalent kaalu või epoksüüd-numbrit kasutatakse, et välja arvutada täielikuks kõvenemiseks vajamineva kõvendi hulk [8].

Ka antud töös kasutatav vaik on Bisfenool A ja epiklorohüdroksiinil baseeruv.

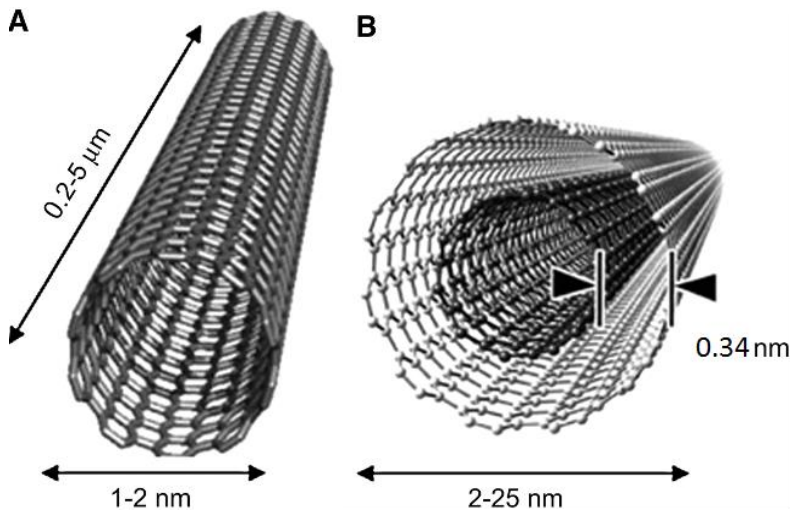
### 1.3 Süsiniknanotorud

Lisaks eelnevale on tänapäevastes kõrgtehnoloogilistes rakendustes kasutuses ka süsiniknanotorud (CNT), mis on dispergeeritud epoksüüdvaigust maatriksisse. Valdavalt on tegu tööstuslikesse rakendustesse paremini sobivate mitmeseinaliste süsiniknanotorudega (MWCNT).

CNT-d on nanostruktuuriga süsiniku allotroobid, mille pikkuse-läbimõõdu suhe võib ulatuda tuhandeteni. CNT-d pärinevad fullereenidega samast struktuuriperekonnast. CNT-de molekulid koosnevad täielikult süsiniku aatomitest, mis paiknevad tavapäraselt heksagonaalselt. Aatomite vahel valitsevad tugevad kovalentsed sidemed.[9] CNT-d võib visualiseerida kui grafiidi lehte (SWCNT - üheseinaline CNT) või loetud arvu grafiidi lehti (MWCNT – mitmeseinaline CNT), mis on keeratud toruks ümber õõnsa, läbiva telje. Kui võtta detailsemalt, siis koosneb SWCNT kahest eraldi piirkonnast. Esimeseks on nanotoru külge sein ja teiseks on nanotoru poolkera kujuline ots. Süsiniku aatomid, mis paiknevad heksagonaalselt ja pentagonaalselt moodustavad CNT otsa.

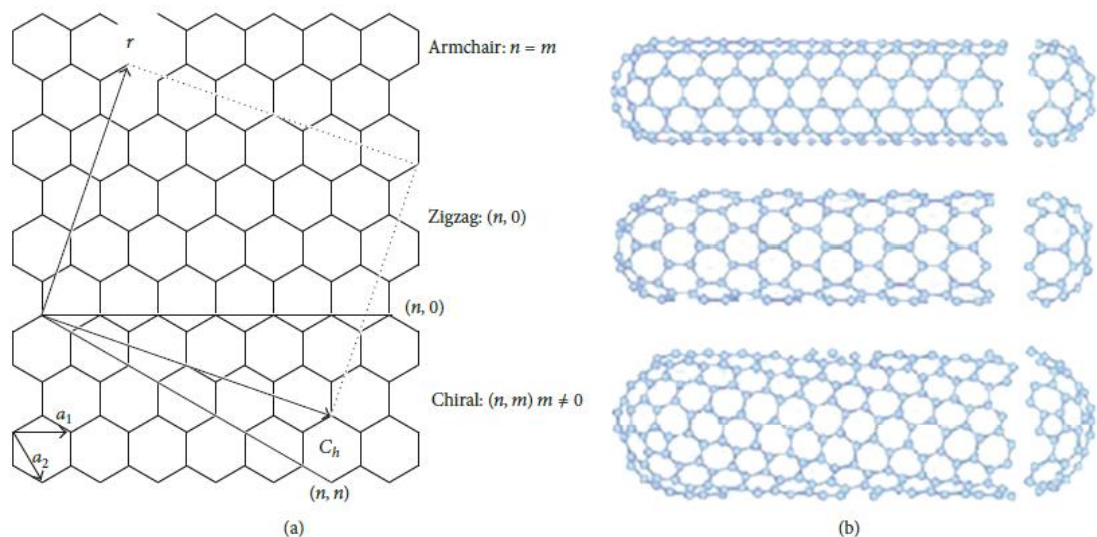


Grafiidi lehtede hulk ühe CNT kohta ongi aluseks nende jagunemisel SWCNT-ks ja MWCNT-ks. Kihtide/külgede vaheliseks kauguseks on tavaliselt 0,34nm. Nende kahe vahepealne versioon on kaheseinaline süsiniknanotoru (DWCNT) [10].



**Joonis 5.** SWCNT ja MWCNT pildid. MWCNT on pildid ühtlasi ka DWCNT [11].

SWCNT küljeks on silinder, mis on saadud kui grafeeni leht on keeratud rulli mingis kindlas suunas. Neid suundi on ainult teatud diskreetne hulk ja on määratud nn. kiraalsusvektoriga. Erinevate kiraalsusvektoritega nanotorud omavad erinevat optilist aktiivsust, mehhaanilist tugevust ja elektrijuhtivust.



**Joonis 6.** Erineva kiraalsusega CNT-de joonis [12].

Põhilised, kõige huvipakkuvad CNT-de omadused on nende elektroonsed, mehhaanilised, optilised ja keemilised omadused, mis kõik annavad CNT-le suure tulevikuvõimaluse paljudes erinevates rakendustes [12].

CNT-de tootmiseks on mitmeid erinevaid viise. Kõige tavalisemad neist on süntees kaarleegis, laser ablatsioon, keemine aurufaas sadestus ja süntees leegis/plasmas. Peamised elemendid CNT-de sünteesil on katalüsaator, süsiniku allikas ja piisavalt energiat süsinikmärklaua aurustamiseks. Meetodiks on energia ülekande kaudu süsinikmaterjali aurustamine, osakeste tekitamiseks, mis on vajalik CNT-de formatsiooniks. Energia allikaks võib olla nii kaarleek, kütteelement (CVD puhul) või laserkiir [12].

| Meetod                  | Süntees kaarleegis  | Laser-ablatsioon   | Keemiline sadestamine aurufaasist   |
|-------------------------|---|--|---|
| <b>Protsess</b>         | Ühendada kaks grafiitvarrast elektrilika külge. Asetada need paar millimeetrit üksteisest eemale. 100Ampri juures süsinik aurustub ja tekib plasma.   | Pommitada impulslaserkiirega grafiitmärklaua. Proovida erinevaid režiime, et SWCNT-de teke oleks optimaalne. | Asetada substraat ahju. Tõsta temperatuur kõrgeks (~500-1000C <sup>0</sup> ) ja lasta reaktorisse süsinikku sisaldavat gaasi (nt. metaan). Gaas laguneb ja süsiniku aatomid vabanevad, mis võimaldab CNT-del tekkida. |
| <b>Keskkond</b>         | Madalrõhul inertgaasi keskkonnas (Heelium)  | Ar ja N <sub>2</sub> ; Rõhk = 500Torr-i.   | Atmosfääri rõhul ~500-1000C <sup>0</sup> juures.  |
| <b>Tüüpiline saagis</b> | 30-90%  | Kuni 70%   | 20-100%   |
| <b>SWCNT</b>            | Lühikesed nanotorud diameetriga 0,6-1,4nm.  | Pikad nanotorude puntrad (5-20mikronit). CNT-de diameetrid vahemikus 1-2nm.                                  | Pikad CNT-d diameetriga 0,6-4nm.  |
| <b>MWCNT</b>            | Lühikesed CNT-d, sisemise diameetriga 1-3nm ja välimisega umbes 10nm.   | MWCNT-de jaoks on võimalik, aga liialt kallis.   | Pikad CNT-d diameetriga 10-240nm.   |
| <b>Süsiniku allikas</b> | Puhas grafiit   | Grafiit  | Fossiilidel põhinev süsivesinik   |
| <b>Hind</b>             | Kõrge   | Kõrge  | Madal   |
| <b>Eelised</b>          | Lihtne sünteesida nii SWCNT-d kui ka MWCNT-d. SWCNT-l on vähe struktuurseid defekte. MWCNT-d saab ilma katalüsaatorita sünteesida. Ei ole liialt kallis. Võimalik avatud keskkonnas sünteesi läbi viia. | Hea kvaliteet, suurem saagis ja kitsam diameetrite vahemik kui kaarleegis sünteesi korral.                   | Lihtne viia tööstuliku tootmise tasemeni. CNT-d pikad, SWCNT-de diameetrid kontrollitavad ja üsna puhtad. Lihtne protsess.  |
| <b>Miinused</b>         | Nanotorud kipuvad olema lühikesed, suvaliste diameetritega ja kaootilise suunaga. Vajavad tihti puhastamist.  | Kallis, kuna vajab suure võimsusega laserit.   | Tihti palju defekte.  |

**Joonis 7.** Põhiliste sünteesimeetodite võrdlus ja kokkuvõttev tabel [12].

CNT-de epoksüüdmaatriksis kasutamise juures on eriliselt tähtsal kohal ühtlane dispergeerimine läbi terve maatriksi. Selleks on olemas mitmeid mooduseid, millest tuntuimad on ultraheliga töötlemine ja intensiivne mehhaaniline segamine. Probleemiks on aga nii suure energiaga dispergeerimisel nanotorude lõhkumine ja sellest hoolimata hilisem taas aglomereerumine. Selle vastu võivad aidata nii pindaktiivsed ained, mis takistavad nanotorude omavahelistel van der Waals-i jõududel nanotorusid taas

üksteisega kontakti viia, või maatriksi viskoossuse suur tõus, et nanotorude liikumine oleks raskendatud [13]. Viimast nimetatut on kasutatud ka selles töös kasutatavas nanolisandis. Artikleid erinevate CNT-de uurimustööde kohta on liikvel väga palju. Samuti on palju uurimustöid just CNT-ga dopeeritud epoksüüdvaigu ja selle erinevate omaduste muutumise kohta. Samas on mitmeid uurimustöid, kus on mõõdetud CNT-dega dopeeritud süsinikkiud komposiidi mehhanilisi omadusi. Valdavalt on rõhutatud just paindetugevuse ja sellega seonduva uurimisele. Tõmbetugevuse ja survetugevuse kohta on infot oluliselt vähem. Üheks neist on D.Mao uurimustöö [14]. Sellest ja ka teistest töödest võib välja lugeda, et paremate tulemuste saavutamiseks, on vaja lisaks väga heale dispergeerimisele ka nanotorusid funktsionaliseerida, et CNT-d oleksid epoksüüdmaatriksiga paremini seotud. Funktsionaliseerimata on suuremad võimalused nii CNT-de taas aglomereerumiseks või komposiidi purunemisel maatriksist tihvtina välja tõmbamisel. Kõige paremini toimivad  $\text{-NH}_2$  rühmadega funktsionaliseeritud nanotorud. Hea tulemuse saab ka  $\text{-COOH}$  rühmadega funktsionaliseeritud nanotorudega. Viimane variant on aga erinevates uurimustöödes näidanud kehvemaid tulemusi kui  $\text{-NH}_2$  rühmadega CNT-sid kasutades.

Üldiselt loetakse paremate mehhaaniliste omadustega nanotorudeks SWCNT-sid. Probleem on aga nende kasutamisel komposiidis, kus püsimine maatriksis on väga tähtsal kohal. Funktsionaliseerimise käigus võivad SWCNT-de seinad viga saada ja laguneda. Seega on eelistatumad variandid MWCNT-d või kaheseinalised süsiniknanotorud (DWCNT). Kuigi DWCNT-d on oma omaduste poolest SWCNT-de ja MWCNT-de vahepeal, on nende hind siiski kõrgem kui MWCNT-del.[15] Kuigi muidu paremate mehhaaniliste omadustega DWCNT-d, annavad süsinikkiudkomposiidis kasutades napilt kehvamad mehhaanilised omadused kui MWCNT-ga dopeeritud versioon [14]. Selles suhtes on MWCNT-d tööstuslikes rakendustes kasutamiseks paremad, nii oma madala hinna kui ka heade mehhaaniliste omaduste pärast.

## 1.4 Eelimmutatud süsinikkiudmaterjal (Prepreg).

Erinevates tööstusharudes toob areng kaasa püüdluse üha paremate ja tugevamate materjalide poole. Täpselt samamoodi kasvavad ka erinevatel spordialadel nõudmised oma varustusele ning spordivahendite vastupidavusele. Tähtis on valmistada kergemaid ja jäigemaid detaile, mis toob endaga kaasa eelimmutatud („Prepregnated“) süsinikkiu, ehk prepreg-i, kasutuse. Prepreg-i eelisteks on hea kiudude orientatsioon, enamasti kõrgkvaliteetse süsinikkiu kasutus, sellest tulenev suur jäikus, tehnoloogilisus lihtsamate geomeetriliste detailide vormimisel ja kivistumisprotsessi eripärast tulenev valmis detaili termotöötamise olemasolu. Miinustena võib välja tuua oma esialgse vormi tõttu (üsna jäik plaat, mille venitamine on keeruline, kui mitte võimatu) keerulisemate detailide vormimise keerukuse, spetsiifiliste töövõtete ja tehnoloogiate kasutuse vajaduse ning kõige suurema tegurina kõrge hinna. Enamus plusside ja miinuste infot oli võimalik saada nii Tragi OÜ-lt endalt kui ka mõnelt teiselt allikalt, kes on analoogsete materjalidega tegelenud. Samuti ka prepreg-i suurtootja Hexel-i prepregide infodokumendist [16].

Prepreg materjal on oma olemuselt lihtne. On kaks peamist liiki: Termoplastsed prepreg-d ja Termoset-prepregid. Termoplastsete prepregide maatriksiks, on mingit tüüpi termoplast: PE, PP, PA, PET jne. Termoset prepregi puhul on enamasti maatriksiks kas Eposksüüdvaigud, Fenoolvaigud või Bismaleimiid vaigud [17].

Erinevad vaigud on kasutusel erinevates rakendustes, kus on vaja näiteks vastupidavust äärmiselt kõrgetele temperatuuridele, kemikaalidele ja isegi radiatsioonile. Prepreg kangas võib olla nii ühesuunalise kiuga lint kui ka erinevatel viisidel kootud kangas. Turul pakutakse ka materjale, kus erinevad kihid on juba eelnevalt kokku lamineeritud, et saavutada mingi kindlate omaduste komplekt (saades näiteks lisaks paidetugevusele ja tõmbetugevusele ka väändejäikuse), ilma, et oleks endal vaja kihte üksteise peale asetada ja eraldi lamineerida. Prepregi valmistamiseks on kindel protsess, mille jooksul immutatakse kiud just vajaliku koguse maatriksiga ja üleliigne eemaldatakse, saades ülitäpne maatriksi/ kiu suhe [16].



**Joonis 8.** Hexcel-i poolt toodetavate prepreg-de tootmisprotsess [16].

Samuti jääb antud materjalile suurepärane kiudude orientatsioon, mis ei ületa ühesuunalisel materjalil kriitilist kolme kraadist hälvet [1]. Immutatud kiud kaetakse mõlemalt poolt PE eralduskilega või paberiga. Prepreg materjal asetatakse pärast tootmist ja teataval määral polümeriseerumist  $-18\text{ C}^0$  juurde külmikusse, kus seda sellisel kujul säilitatakse. Kuna ka nii madalal temperatuuril esineb vaigus polümerisatsioon, on antud tootjate poolt ette mingi kindel „hoiustamise“/“parem enne“ aeg. Valdavalt on see temperatuuri režiimi jälgides ja materjali niiskuse eest kaitstes umbes 12 kuud. Kui aga materjal on soovitatud tingimustel üles soojendatud, on kasutusaeg juba ainult nädalates või isegi vähem ja sõltub kasutatavast maatriksist [16].

## 1.5 Töös kasutatud materjalid:

### 1.5.1 Süsinikkiudrooving

Tragi OÜ kasutab oma tootmisprotsessis Jaapani ettevõtte TohoTenax-i poolt Euroopa tehases toodetavat keskmoodul töötlemisastmega süsinikkiudroovingut. TohoTenax tegeleb erinevate süsinikkiududel põhinevate toodete valmistamisega, mille hulka kuulub süsinikkiudrooving, kootud süsinikkangas, prepreg materjalid jne. Keskmoodulkiudu kasutatakse rakendustes, kus suur tõmbetugevus ja jäikus on esmatähtsad [18].

Tabelis 1.1 on välja toodud TohoTenax-i poolt toodetavate CF roovide andmed. Tragi OÜ kasutab punase kasti sisse jäävat roovingut IMS65.

| Bränd      | Tootmistehas | Tüüp | Kiudude arv | Nominaalne lineaartihedus | Tõmbetugevus [MPa] | Elastsusmoodul [GPa] | Pikenemine [%] | Kiu diameeter [µm] | Tihedus [g/cm³] |
|------------|--------------|------|-------------|---------------------------|--------------------|----------------------|----------------|--------------------|-----------------|
| Tenax®-J   | HTA40        | 1K   | 67tex       | 3950                      | 238                | 1.7                  | 7.0            | 1.76               |                 |
| Tenax®-J   | HTA40        | 1K   | 67tex       | 3950                      | 238                | 1.7                  | 7.0            | 1.76               |                 |
| Tenax®-J/E | HTA40        | 3K   | 200tex      | 3950                      | 238                | 1.7                  | 7.0            | 1.76               |                 |
| Tenax®-E   | HTA40        | 3K   | 200tex      | 3950                      | 238                | 1.7                  | 7.0            | 1.76               |                 |
| Tenax®-J/E | HTA40        | 6K   | 400tex      | 3950                      | 238                | 1.7                  | 7.0            | 1.76               |                 |
| Tenax®-E   | HTA40        | 6K   | 400tex      | 3950                      | 238                | 1.7                  | 7.0            | 1.76               |                 |
|            |              |      |             |                           |                    |                      |                |                    |                 |
| Tenax®-E   | HTS40        | 12K  | 800tex      | 4300                      | 240                | 1.8                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-E   | HTS40        | 12K  | 800tex      | 4300                      | 240                | 1.8                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-E   | HTS40        | 24K  | 1600tex     | 4300                      | 240                | 1.8                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-E   | HTS40        | 24K  | 1600tex     | 4300                      | 240                | 1.8                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-E   | HTS45        | 12K  | 800tex      | 4500                      | 240                | 1.8                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-J/E | STS40        | 24K  | 1600tex     | 4000                      | 240                | 1.7                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-J/E | STS40        | 48K  | 3200tex     | 4000                      | 250                | 1.6                  | 7.0            | 1.77               |                 |
| Tenax®-J   | UTS50        | 12K  | 800tex      | 4800                      | 240                | 2.0                  | 7.0            | 1.79               |                 |
| Tenax®-J   | UTS50        | 24K  | 1600tex     | 5000                      | 245                | 2.1                  | 7.0            | 1.79               |                 |
| Tenax®-J   | IMS60        | 24K  | 830tex      | 5700                      | 290                | 1.9                  | 5.0            | 1.80               |                 |
| Tenax®-E   | IMS65        | 24K  | 830tex      | 6000                      | 290                | 1.9                  | 5.0            | 1.78               |                 |
|            |              |      |             |                           |                    |                      |                |                    |                 |
| Tenax®-J   | UMS40        | 24K  | 800tex      | 4600                      | 395                | 1.2                  | 4.8            | 1.79               |                 |
| Tenax®-J   | UMS45        | 12K  | 385tex      | 4600                      | 430                | 1.1                  | 4.7            | 1.81               |                 |
|            |              |      |             |                           |                    |                      |                |                    |                 |
| Tenax®-J   | HTS40        | 12K  | 1420tex     | 2750                      | 215                | 1.2                  | 7.5 *          | 2.70               |                 |

Tabel 1.1 Erinevate roovingute andmed [19].

### **1.5.2 Epoksüüdvaik ja kõvendi**

Tragi OÜ-s tootmises kasutatav vaik L285 ja kõvendi 286 on toodetud MGS Kunstharzprodukte GMBH poolt. Firma tegeleb vedelate sünteetiliste epoksüüdil baseeruvate vaikude väljatöötamise, tootmise ja müügiga. Kaasaegsed tuuleturbiinide rootori labad, jahid, puri/mootorlennukid, sporditarbed, mudellennukid, vormid ja tööriistad on mõned väljundid, kus antud firma poolt toodetav vaik L285 oma kõvenditega 285, 286 ja 287 kasutusel on. Kasutatud kõvendiks sai valitud 286, kuna see on kasutusel ka Tragi OÜ-s tiivatalade vormimisel. 1mm paksuse vaigukihi geelistumisaeg on antud kõvendiga u. 3-4h 20-25 °C juures. Vaigu ja kõvendi segamisel kaalu ja mahu järgi kehtivad järgmised vahekorrad vastavalt: 100:40 ja 100:50. Samuti on kasutatud vaik heade füsioloogiliste omadustega [20].

### **1.5.3 Nanolisand – CNT-de kontsentratsioon**

Käesolevas töös kasutati nanotorude viimiseks maatriksisse lisandit, kus CNT-d on eelnevalt disperseeritud. Seda tüüpi lisandit toodab Belgia ettevõtte Nanocyl, mis tegeleb nii CNT-de ja ka mitmesuguste nanolisandite tootmisega. Viimaste hulka kuuluvad nii juhtivust parandavad lisandid, mehhaanilisi omadusi tõstvad lisandid, antistaatilised pinnakatted, prepreg materjalid ja mitmed muud tooted.

Kasutatud materjal oli EpoCyl NC 128-06 Bisphenol-A masterbatch, mis oli kõrge viskoossusega segu. CNT-d olid selles eelnevalt disperseeritud. Kasutatavad nanotorud on Nanocyl-i toodetavad tööstuslikud süsiniknanotorud NC 7000. Tegemist on MWCNT-dega, mille keskmised mõõtmed jäävad diameetrilt 9,5 nanomeetri juurde ja on pikkuselt 1,5 mikromeetrit pikad. See toode on loodud selleks, et parandada lõppkomposiidi mehhaanilisi omadusi ja vähendada delamineerumise ohtu. Võimalikud kasutuskohad on alustades autotööstusest ja laevatööstusest, lõpetades spordivarustuse ja tuulegeneraatoritega. Lisand peaks andma komposiidile juurde sitkust, paremat termilist homogeensust, paremat pinna kvaliteeti ja suuremat temperatuurimuutuste taluvust [21].

Põhjus, miks valisime just selle materjali selles töös kasutamiseks, oli selle sobivus Tragi OÜ olemasoleva tehnoloogiaga. Et antud lisandis on CNT-d juba eelnevalt disperseeritud, siis meil tuleb kindlustada vaid lisandi täielik segunemine epoksüüdvaigu maatriksis. Kuna nanolisandi tootja ei anna infot CNT-de lisandi kontsentratsiooni kohta, võib ainult oletada, et juhendi järgi segades on CNT-de lõppkontsentratsioon maatriksis 1,5-1,8 % kaalu järgi. Just selline vahemik on paljudes töödes andnud parimad tulemused.

#### **1.5.4 Prepreg-materjal**

Käesolevas töös kasutatav prepreg-materjal on toodetud Gurit korporatsiooni poolt. Gurit on komposiitide vallas innovaator ja arendaja ning on ennast positsioneerinud globaalselt juhtivaks komposiitmaterjalide, insenerlahenduste, töötlemistehnika ja tarvikute pakkujaks. Gurit-l on tootmisüksused üle terve maailma. Komposiitmaterjalide poolelt on peamised tooted kiudtugevdatud prepreg materjalid, struktuursed südamikmaterjalid, geel-katted, liimid ja vaigud.[22]

Konkreetne töös kasutatud materjal kannab nimetust SE 84 NANO (300g/m<sup>2</sup>). See on tavalise versiooni SE 84 LV edasiarendus, kus on maatriksis kasutatud lisandina CNT-sid. See tagab olenevalt töötlemistehnoloogiast 20-25% suurema survetugevuse. See on välja töötatud rakendustesse, kus on vajadus suurele survetugevusele. Seda on võimalik kasutada ka paksude kihtidena, kuna eksotermilise reaktsiooni ulatus on sama materjali eelmise modifikatsiooniga võrreldes väiksem.[23]

See materjal sai valituks, kuna seda on eelnevalt analoogsetes rakendustes kasutatud ja tänu oma madalale kõvenemistemperatuurile ei vaja kõrgtemperatuurseid termokappe.



## 1.6 Termotöötlus

L285 epoksüüdvaiku võib kasutada peale kivistumist toetemperatuuril vanandatuna.

Toote kasutustemperatuurid ilma termotöötluseta jäävad vahemikku  $-60 - +50-60^{\circ}\text{C}$ . Selleks, et saavutada paremaid mehhaanilisi omadusi ja kõrgemat klaasitumistemperatuuri, on vaja valmis toodet termotöödelda. Töötlusel ei tohiks ületada klaasitumistemperatuuri, mis muudaks vaigu struktuuri. Termotöötlust viiakse läbi temperatuurivahemikus  $50-80^{\circ}\text{C}$  ning 10-15h. jooksul. Mida kõrgemal temperatuuril töötlust läbi viia, seda kõrgemale nihkub ka klaasitumistemperatuur [20]. Töös kasutatav prepreg-materjal kivistub kõrgendatud temperatuuri toimel. Vajalik vahemik on  $80 - 120^{\circ}\text{C}$  [23].

| Kõvenemise andmed: Viskoossuse profiil |                                  |  |
|--|----------------------------------|--|
| Cure Temp<br>( $^{\circ}\text{C}$ )    | Cure Time <sup>a</sup><br>(mins) | T <sub>g</sub><br>( $^{\circ}\text{C}$ ) |
| 80 $^{\circ}\text{C}$                  | 400                              | 95                                       |
| 90 $^{\circ}\text{C}$                  | 195                              | 110                                      |
| 100 $^{\circ}\text{C}$                 | 75                               | 125                                      |
| 110 $^{\circ}\text{C}$                 | 45                               | 130                                      |
| 120 $^{\circ}\text{C}$                 | 25                               | 140                                      |

<sup>a</sup>time to 95 % isothermal conversion

Joonis 9. Töös kasutatud prepreg materjali töötlemistingimuste tabel [23].

## 2 Katsekehade valmistamine

Antud töös valmistati 18 tõmbe- ja 18 survekatsekeha. Katsekehade valmistamisel sai jälgitud metallide ning komposiitide tõmbe- ja survekatsete teostamise eeskirju, nii, et nendega teostatavad katsed oleksid vastavuses kehtivate standarditega. Katsekehade ristlõiked said valitud võimalikult täpselt kattuvaks tiiva paneelide ühenduskeelte talavööde ristlõikega. Kuna sobilikuks katsekeha ristlõike pindalaks on  $40 \text{ mm}^2$ , sobisid nende valmistamiseks autori eelmisest tööst pärinevad katsekehade vormid. Lisaks muule, annab see ka otsese võrdlusemomendi eelmisel korral saadud andmetega.

Kõigis katsekehades, peale prepreg katsekehade on kasutusel sama CF rooving koos sama epoksüüdvaigu ning kõvendiga. Vaigukoguste võrdsustamiseks plastikust, on kasutusel seesama spetsiaalne immutusmasin nagu eelmiste katsekehade valmistamisel. See võimaldab saavutada ühtlase kiu/maatriksi vahekorra, milleks on 55% kiudu mahu järgi.

Valmistatud katsekehad jagunevad vastavalt kasutatud materjalidele. Üks komplekt katsekehasid on valmistatud puhta L285 vaiguga ja H286 kõvendiga. Nendest on 4 tõmbe- ja 4 survekatsekeha. Lisaks sama palju katsekehasid, mis läbisid termotöötlust. Teise komplekti moodustavad katsekehad, mis on valmistatud nano-lisandiga. Kuna tootja ei avalda CNT-de lisandi kontsentratsiooni, ei saa siinkohal päris kindlalt öelda nanotorude lõpplikku hulka maatriksis. Eeldada võib, et see jääb vahemikku 1,5-1,8 wt%. Neid on samuti 4 tõmbe- ja 4 survekatsekeha. Lisaks sama arv nanolisandiga katsekehasid sai ka termotöötlust. Nanolisandiga katsekehadele viidi termotöötlus läbi samal ajal ja sama režiimiga. Kolmas komplekt koosnes prepreg-materjalist katsekehade. Kuna need katsekehad oli vaja valmistada teise tehnoloogiaga, valmistati nende katsekehade jaoks eelnevalt toorikud. Valminud toorikutest oli aga teatavate ettenägematuste ja vähese kogemuse tõttu võimalik saada ainult 2 tõmbe- ja 2

survekatsekeha. Kuna prepreg materjali puhul toimub matriksi polümerisatsioon ainult kõrgendatud temperatuuril, ei ole hilisemat termotöötlust enam vaja.

## 2.1 Tõmbekatsekehad

Katsekehade valmistamiseks sai kasutatud matriisist ja templiosast koosnevat kahepoolset vormi. Vormimine toimus käsitsi lamineerimise teel. Prepreg katsekehade puhul pidi eelnevalt valmistama plaadikujulise tooriku, millest katsekeha hiljem välja lõigati. Katsekeha otsad on „kondi“ kujuga, vältimaks purunemist seadme haaratsite juurest. Vormitud katsekehade mõõtmetes muutust ei ole. Prepreg katsekehade juures võib olla tulenevalt valmistamise tehnoloogiast teatav ristlõike erisus, aga see on katsetulemustes arvesse võetud. Kokku valmis 8 puhta eposüüdmaatriksiga katsekeha ja 8 nanolisandiga katsekeha, millest pooled said termotöötluse. Lisaks nendele veel 2 prepreg katsekeha. Toatemperatuuril polümeriseerunud matriksiga katsekehad said vananeda vähemalt nädala.

Magistritöö käigus valmistatud tõmbekatsekeha on näha joonisel 10.



**Joonis 10.** Tõmbekatsekeha. Kogupikkus 180mm.

## 2.2 Survekatsekehad

Katsekehade valmistamiseks sai kasutatud autori eelnevas töös kasutatud vormi, kuhu kiud vormimisel sisse tõmmati. Selline meetod andis ilma valurantide ja muude defektideta lõpptulemuse. Samas võimaldas see meetod üsna hästi kiudusid peatelje suhtes orienteerida.[1]

Survekatsekehadel kasutatakse sama ristlõike pindala, mis tõmbekatsekehadel. Selleks, et oleks tagatud katsekeha korrektne ristseis seadmes, liimiti sama vaiguga katsekeha otstesse treitud alumiiniumlaiendid.[1] Selleks, et saavutada täpset otsade ristseisu külje suhtes, kasutati Soutis'i kogemusi [24] ning lõigati valmis katsekehade otsad treipingis üle. Katsekehade arv on nagu ka tõmbekatsekehadel, kokku 8 puhta eposüüdmaatriksiga katsekeha ja 8 nanolisandiga katsekeha, millest pooled said termotöötluste. Lisaks nendele valmistati veel 2 prepreg katsekeha. Toatemperatuuril polümeriseerunud maatriksiga katsekehad said vananeda vähemalt nädala.

Väga oluline on jälgida katsekehades olevate kiudude korralikku orientatsiooni. Juba ainult  $3^0$ -ne kõrvalekalle peateljest võib vähendada CF komposiidi survetugevust 10%. Samas on raske saada lamineerimisel hälvet alla  $3^0$  [25]. Prepreg katsekehadega on kiudude orienteerumise probleeme oluliselt vähem, kuna see on tagatud juba tootmisprotsessis.

Magistritöö käigus valmistatud survekatsekeha on näha joonisel 11.



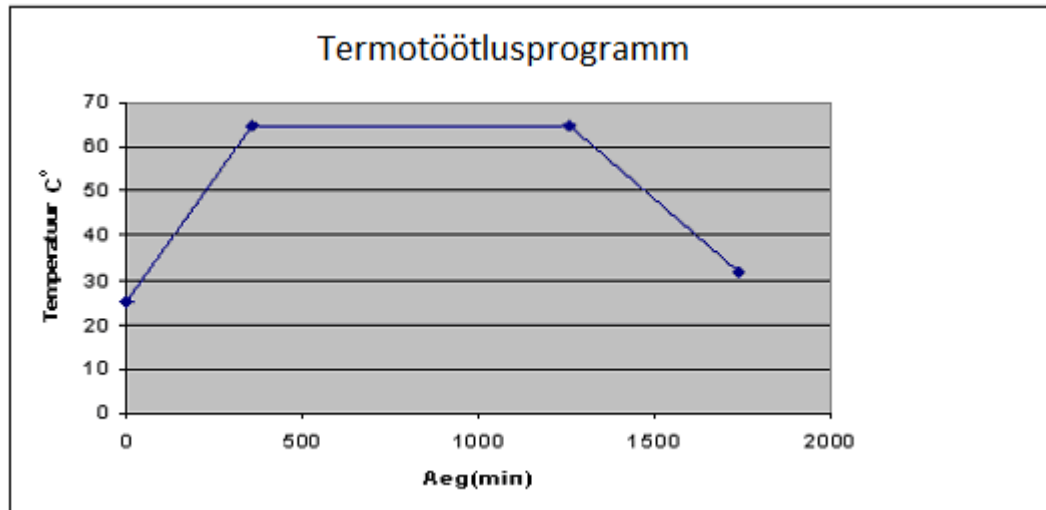
**Joonis 11.** Survekatsekeha. Kõrgus 35mm.

### 2.3 Valitud temperatuuriprogramm

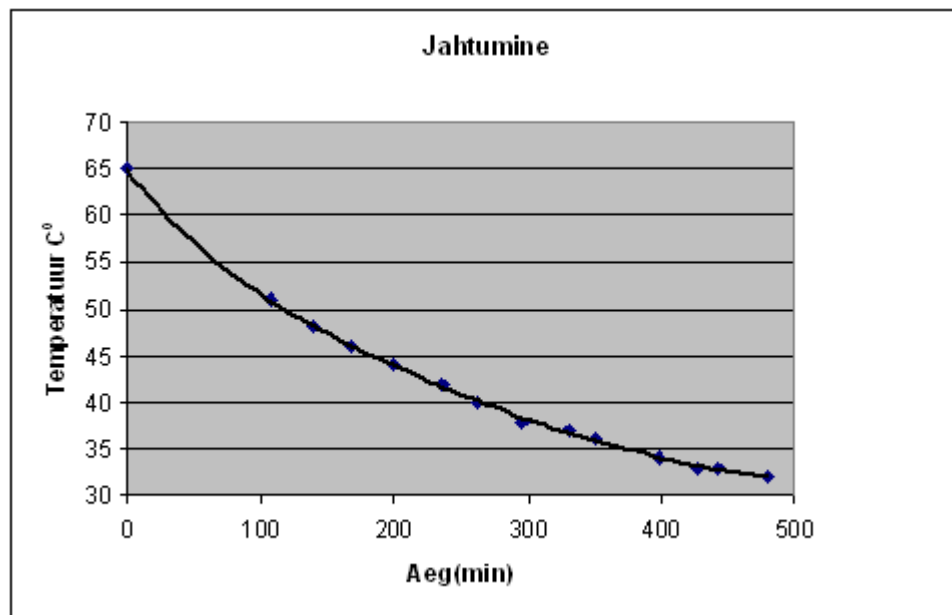
Antud töös sai termotöötamise programm paika pandud vaigutootja andmete ja purilennukite tootjatelt saadud info põhjal. Kuna mõlemate soovitusel termotöötamise kestuse osas kattusid 15 tunni juures, kasutasimegi seda perioodi. Temperatuuriks valisime 65 °C. See temperatuur sai valitud lähtudes nõuetest mootorpurilennukitele.[1] Temperatuuri tõus 25 °C-65 °C peale toimus 6 h jooksul, millele lisandus 15 h ühtlase temperatuuriga töötlust ning 8 h jahtumist.

Termotöötamise eesmärgiks on viia vaigus lõpuni polümerisatsiooniprotsess ja sellega suurendada sidemete arvu kogu CF plastiku ulatuses. Nagu ka eelnevast tööst nägime, ei olnud eelnev plastiku vananemise periood toatemperatuuril termotöödeldud katsekehade katsete lõpptulemust mõjutav tegur.

Termotöötamise temperatuuriprogrammi graafik on toodud joonisel 12 (v.a. prepreg-materjalile). Antud joonisel on kuvatud ideaalne termotöötamisprogramm. Läbi viidud termotöötamise reaalse jahtumise kõver on toodud joonisel 13.



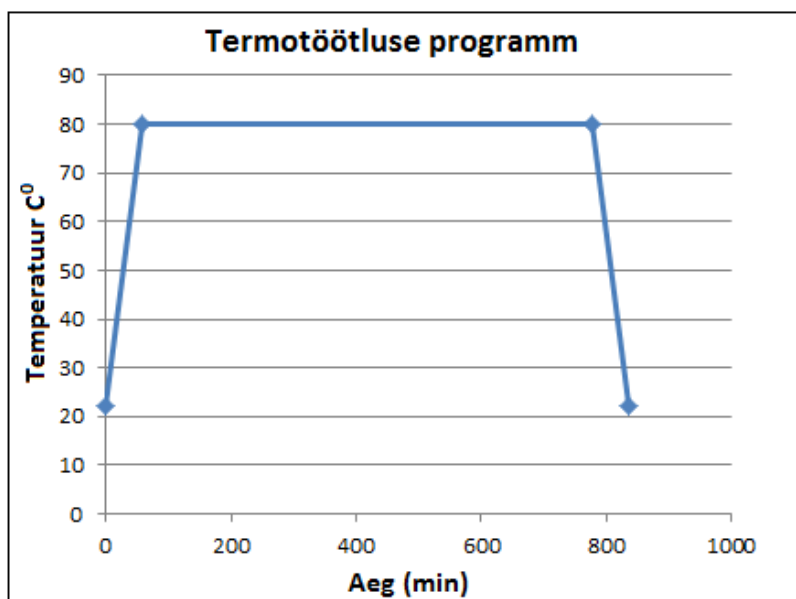
**Joonis 12.** Termostöötusprogramm



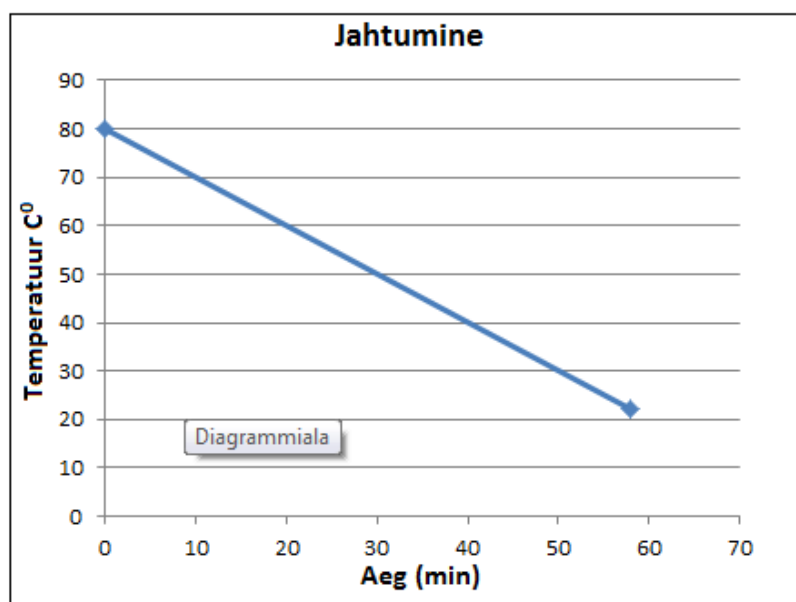
**Joonis 13.** Täpne jahtumise kõver.

Prepreg katsekehade kõvenemiseks sai kasutatud tootja poolt soovitatud temperatuuri ja aja kriteeriume. Temperatuuri tõsteti 1 °C minutis kuni 80 °C-ni. 80 °C on tootja antud temperatuuri vahemiku alumises otsas. Kuna sellisele temperatuurile on võimalik lihtsamate vahendite ja materjalidega temperatuuri taluvaid vorme valmistada, ei ole esialgu ilma otsese vajaduseta põhjust kõrgemaid temperatuure proovida. Kui temperatuur oli ühtlustunud 80°C juures, hoiti katsekehi sellel temperatuuril 12 tundi. Jahtumine toimus 1 °C minutis.

Prepreg-materjalist katsekehade termotöötuse temperatuuriprogrammi graafik on toodud joonisel 14.



**Joonis 14.** Prepreg-materjalist katsekehade kõvenemise/termotöötuse programm.



**Joonis 15.** Prepreg-materjalist katsekehade jahtumine.

### **3 Valmistatud komposiitide uurimise katsed**

Mudellennuki tiivas olev tala on peamiseks tiiva stukruurseks elemendiks. See koosneb ülemisest ja alumisest talavööst, millest ülemine töötab tiiva paindudes survele ja alumine tõmbele. Seega on vajadus teada saada nii materjalide survetugevused kui ka tõmbetugevused. Olulist infot saab ka elastsusmoodulist.

Töö käigus teostasime valmistatud katsekehade tõmbe- ja survekatsed ning tegime skaneeriva elektronmikroskoobi all katsekehade ristlõike pildid.

#### **3.1 Katseseade**

Tõmbetugevuse ja survetugevuse katsed toimusid koostöös Tallinna Tehnikaülikooli Materjalitehnika instituudiga (MTI) seelses mehhaanika ja metroloogia katselaboris, kus oldi nõus vajaminevad katsed läbi viima. Tegemist on akrediteeritud katselaboriga, millel on väga lai valik katseseadmeid ja palju kogemusi.

Katseseadmeks oli INSTRON 8516 servo-hüdrauliline mehhaaniline katsetussüsteem, mille maksimaalne statsionaarne tõmbejõud on 120kN. Kuna käesoleva töö eesmärgiks oli võimalikult reaalsete tulemuste saamine, langeski valik just sellele seadmele. Tulenevalt süsinikkiudplastiku suurest tõmbetugevusest, ei olnud Tartu Ülikooli käsutuses ühtegi katsesüsteemi, mis suudaks selliste parameetritega katsekehi purustada.



Katseseadme foto on toodud joonisel 16.



**Joonis 16.** Tõmbekatseseade

Katsekehade ristlõike uurimine viidi läbi Tartu Ülikooli Füüsika Instituudis, sealsel skaneerival elektronmikroskoobil Helios Nano Lab 600.

Prooviti saada tulemust ka optilise mikroskoobiga, aga valikus olnud mikroskoopide puhul jäi puudu lahutusest. Samuti esines probleeme objektide pealt valgustamisega.

## **3.2 Tugevuskatsete ja pinnauuringute läbiviimine**

### **3.2.1 Tõmbekatsed**

Tõmbekatsed toimusid programmi alusel, kus tõmbe kiiruseks määrati 1 mm/min. Antud kiirus on polümeerkomposiitmaterjalide tõmbeteimis tavaline. Katsed viidi läbi meetodikaga, mis oli vastavuses Eesti Vabariigi Standardiga EVS EN 527-4. Katsekehad olid masina jaoks optimaalses tõmbetugevuse vahemikus. Katsetest saadud

info oli piisav ja valdav osa mõõtmiseid õnnestusid. Kuna igast seeriast tavapäraselt üks tulemus hälbis, kas mõningase libisemise või muude tegurite tõttu, võeti arvesse kõigist seeriast kolme katsekeha tulemused. Pikenemise andmed tuli võtta masina enda servohüdraulilise süsteemi andmetest, kuna ekstensomeetriga ei õnnestunud ühtlast tulemust saada. Probleemiks oli süsinikule omane kiud kiu haaval purunemine, enne lõplikku purunemist, mis andis ekstensomeetrile palju segavaid signaale. Üheks probleemiks kujunes ka süsinikkiudplastiku pinna libedus. Prepreg-katsekehadest üks libises ja saadud tulemus ei ole tõene. Siiski, kuna materjal on tugev, kannatab katsekehasid masina käppade vahele tugevalt kinni pressida.

### **3.2.2 Survekatsed**

Suvekatsed viidi läbi sama masinaga ning katse metoodika on kirjeldatud Eesti Vabariigi Standardiga EN 527-4. Kõik katsed viidi läbi vastvalt standardile ISO 604. Survekatsete juures tehnilisi probleeme ei esinenud ning katsekehade juures kasutatud laiendid toimisid korrektset ristseisu tagades. Kokku katsetati 18 katsekeha, mille puhul kõigist võis saada tõese väärtuse.

### **3.2.3 Ristlõike pinna uuringud**

Katsekehade ristlõiget uuriti kolmel erineval katsekehal. Eesmärk oli saada ettekujutus katsekehaks olnud komposiidi kvaliteedist. Taheti näha kiu ja maatriksi vahekorda ja defektsete piirkondade olemasolu erinevat tüüpi katsekehadel. Uuritavateks objektideks võeti puhta epoksüüdvaiguga vormitud survekatsekeha, puhta epoksüüdvaiguga vormitud tõmbekatsekeha ja prepreg toorik. Viimane oli samal kujul aluseks nii tõmbekui ka survekatsekehadele. Läbi viidud protsess ja saadud pildid aitasid mõnda väidet ja teooriat kinnitada ning andsid palju uut informatsiooni käsitsi lamineeritud laminaadi kohta.

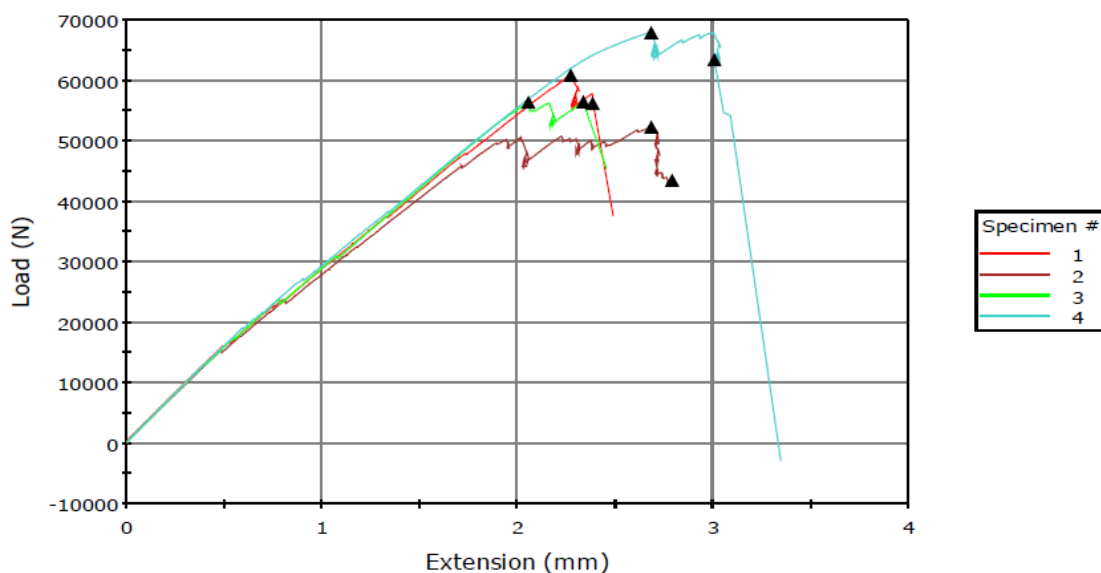
### 3.3 Mõõdetud tulemused

Järgnevalt on toodud katseseadmelt saadud graafikud ning tabelid katseandmetega. Katsekehade nimetusteks on tähe või tähtede kombinatsioon numbriga. Tähed selgitavad katsekeha tüüpi. E-1 on puhta epoksüüdvaiguga valmistatud katsekeha nr.1, mis on termotöötlemata. ET-1 on aga sama, ainult, et termotöödeldud verisoon. N-1 on nanolisandiga ja ilma termotöötlemata katsekeha nr.1 ja NT-1 on termotöödeldud teisend. P-1 ja P-2 on prepreg-katsekehad. Punase kasti sees on tulemused, mida arvesse ei võeta. Põhjuseks võib olla mõningane libisemine, mis annab vale elastsusmooduli või suhtelise pikenemise.

Katsekehade ristlõike uurimisest on lisatud mõned informatiivsemad pildid.

#### 3.3.1 Tõmbekatsed

##### 3.3.1.1 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga katsekehade tõmbekatsed



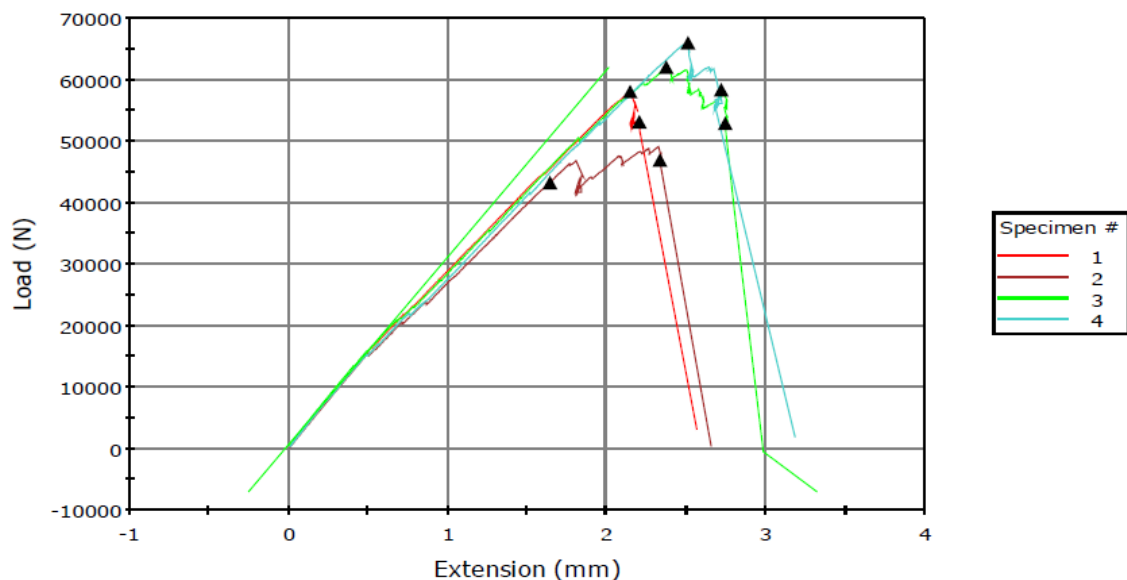
Joonis 17.

Katsekehade tõmbetugevuse erinevus võib tulla kiudude orientatsiooni erinevustest katsekehade lõikes. (Joonis 17) (Tabel 3.1)

**Tabel 3.1** Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga tõmbekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävpikenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Tõmbetugevus (MPa) | Katsekeha kogupikenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | E-1       | 0,57                                     | 147,2                            | 1440,9             | 2,3                           |
| 2 | E-2       | 1,14                                     | 176,6                            | 1269,3             | 2,7                           |
| 3 | E-3       | 0,30                                     | 178,5                            | 1360,1             | 2,1                           |
|   | Keskmine: | 0,67                                     | 167,4                            | 1356,8             | 2,37                          |

### 3.3.1.2 Termotöödeldud puhta epoksüüdvaiguga katsekehade tõmbekatsed



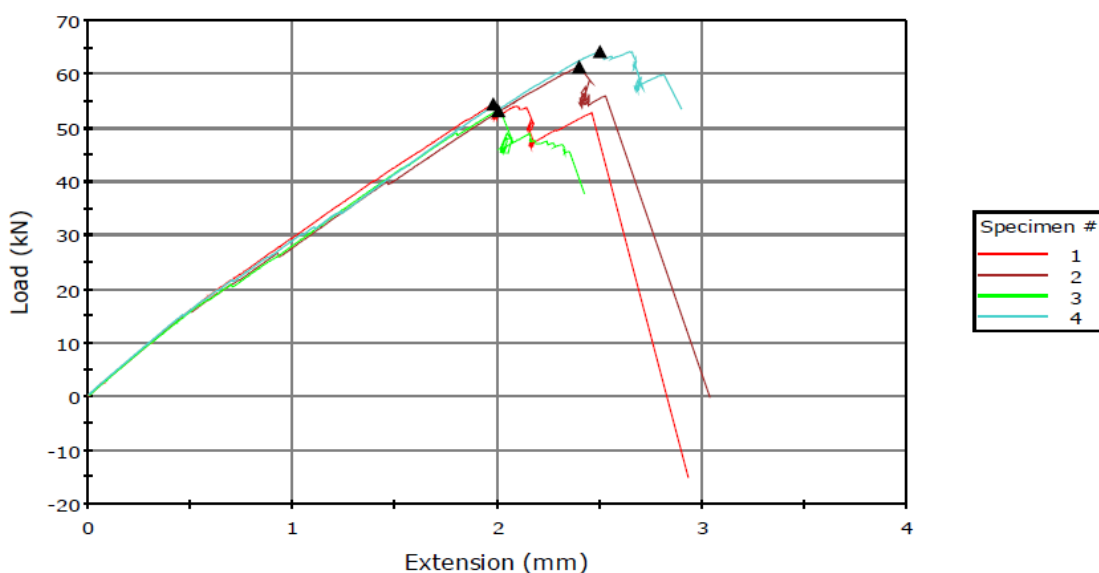
**Joonis 18.**

Katsekeha (T-2) tõmbamisel toimus katseseadmes libisemine. Sellest tulenevalt on hälve elastsusmooduli väärtuses. Seda tulemust keskmise elastsusmooduli arvutamisel arvesse ei võetud. Siiski andis katsekeha täiesti normaalse tõmbetugevuse, mida arvestati ka keskmise tõmbetugevuse arvutamises.

**Tabel 3.2** Termotöödeldud puhta epoksüüdvaiguga tõmbekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävpikenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Tõmbetugevus (MPa) | Katsekeha kogupikenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | T-1       | 0,23                                     | 180,0                            | 1366,4             | 2,1                           |
| 2 | T-2       | 1,03                                     | 88,4                             | 1496,1             | 2,4                           |
| 3 | T-3       | 1,11                                     | 190,8                            | 1569,9             | 2,5                           |
|   | Keskmine: | 0,79                                     | 185,4                            | 1477,5             | 2,33                          |

### 3.3.1.3 Termotöötluseta nanolisandiga katsekehade tõmbekatsed

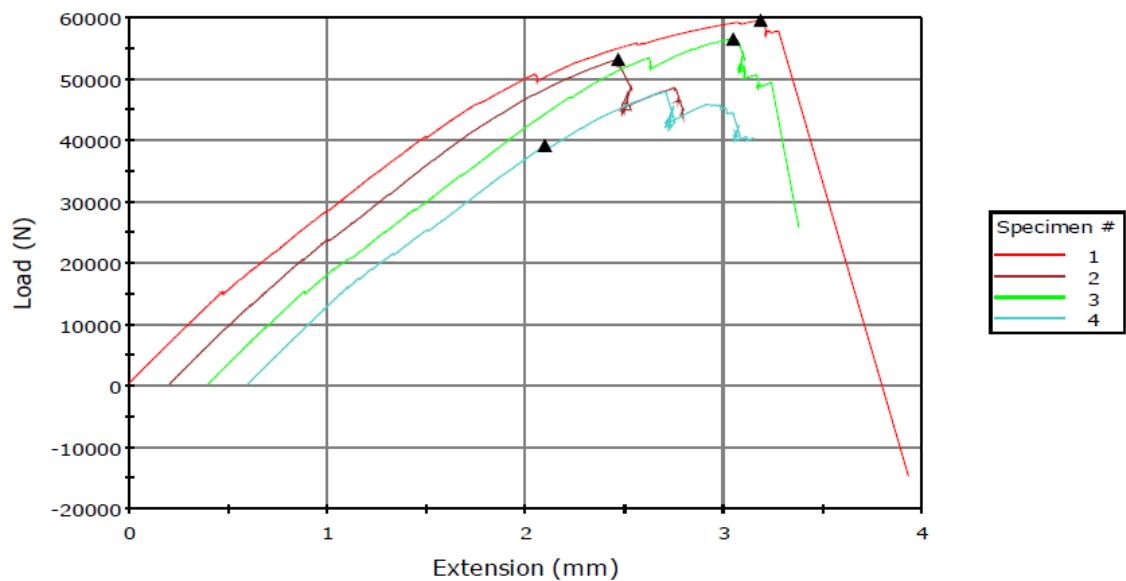


**Joonis 19.**

**Tabel 3.3** Termotöötluseta nanolisandiga tõmbekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävpikenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Tõmbetugevus (MPa) | Katsekeha kogupikenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | N-1       | 0,30                                     | 150,2                            | 1280,0             | 2,0                           |
| 2 | N-2       | 0,49                                     | 151,3                            | 1503,8             | 2,4                           |
| 3 | N-3       | 1,41                                     | 145,0                            | 1580,6             | 2,5                           |
|   | Keskmine: | 0,73                                     | 148,8                            | 1454,8             | 2,30                          |

### 3.3.1.4 Termotöötusega nanolisandiga katsekehade tõmbekatsed

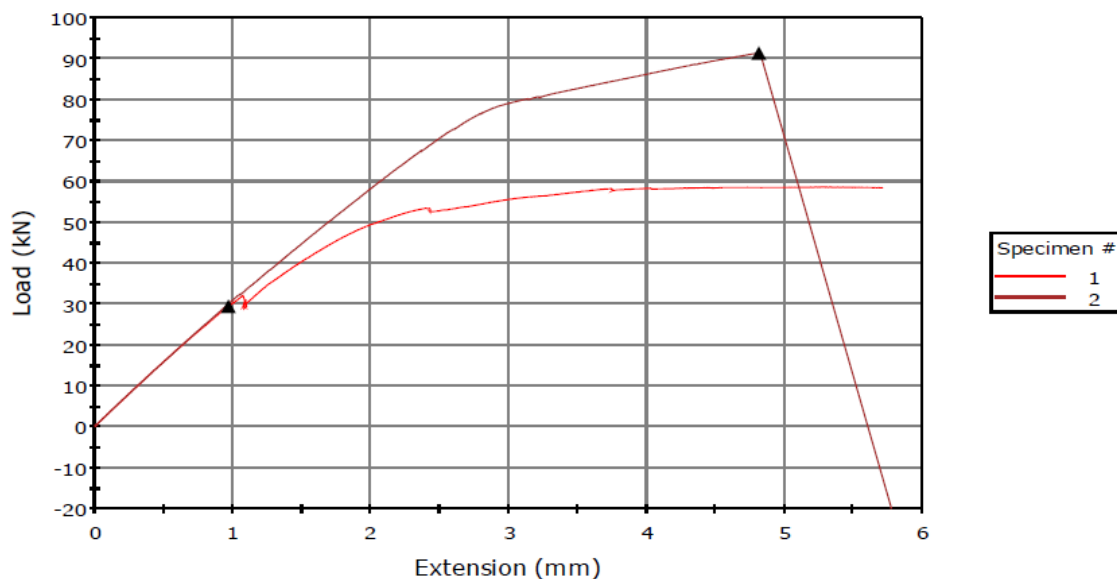


Joonis 20.

Tabel 3.4 Termotöötusega nanolisandiga tõmbekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävpikenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Tõmbetugevus (MPa) | Katsekeha kogupikenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | NT-1      | 1,57                                     | 140,1                            | 1453,5             | 3,3                           |
| 2 | NT-2      | 1,81                                     | 150,9                            | 1291,5             | 2,6                           |
| 3 | NT-3      | 0,71                                     | 147,8                            | 1391,4             | 2,9                           |
|   | Keskmine: | 1,36                                     | 146,3                            | 1378,8             | 2,91                          |

### 3.3.1.5 Prepreg katsekehade tõmbekatsed



Joonis 21.

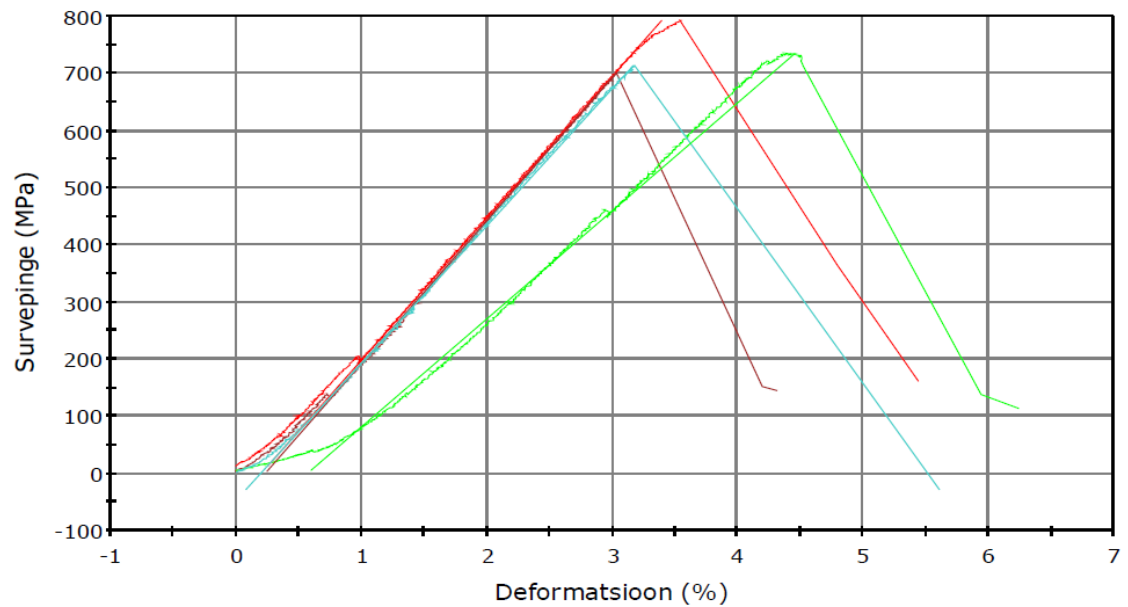
Katsekehaga (P-1) toimus katseseadme käppade vahel tugev libisemine. Katse ebaõnnestus. Alumises tabelis „keskmine“ veerus on välja toodud peaaegu ainult katsekeha (P-2) tulemused, peale elastsusmooduli, mis õnnestus enne libisemist ära fikseerida. (Joonis 13) (Tabel 3.5)

Tabel 3.5 Prepreg tõmbekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävpikenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Tõmbetugevus (MPa) | Katsekeha kogupikenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | P-1       | -1,17                                    | 128,4                            | 631,0              | 1,0                           |
| 2 | P-2       | 1,46                                     | 130,3                            | 1991,5             | 4,8                           |
| 3 |           |  |                                  |                    |                               |
|   | Keskmine: | 1,46                                     | 129,4                            | 1991,5             | 4,80                          |

### 3.3.2 Survekatsed

#### 3.3.2.1 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga katsekehade survekatsed



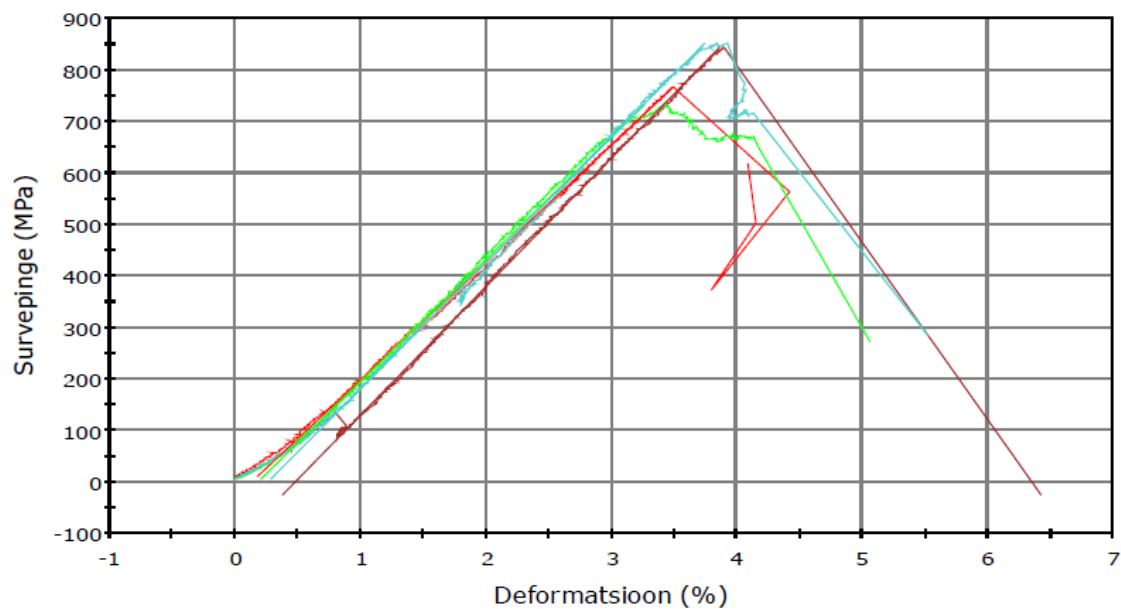
Joonis 22.

Tabel 3.6 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga survekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline<br>jäävlühenemine<br>purunemisel (%) | Elastsusmoodul<br>0,05%-0,25%<br>(GPa) | Survetugevus<br>(MPa) | Katsekeha<br>kogulühenemine<br>(mm) |
|---|-----------|--|--|-----------------------|-------------------------------------|
| 1 | E-1       | 3,54   | 24,8                                   | 792,2                 | 0,49                                |
| 2 | E-2       | 3,03   | 25,0                                   | 700,8                 | 0,43                                |
| 3 | E-3       | 4,51   | 18,9                                   | 715,5                 | 0,44                                |
| 4 | E-4       | 3,18   | 24,0                                   | 713,5                 | 0,50                                |
|   | Keskmine: | 3,57   | 23,2                                   | 730,5                 | 0,47                                |



### 3.3.2.2 Termotöödeldud puhtast epoksüüdist katsekehade survekatsed

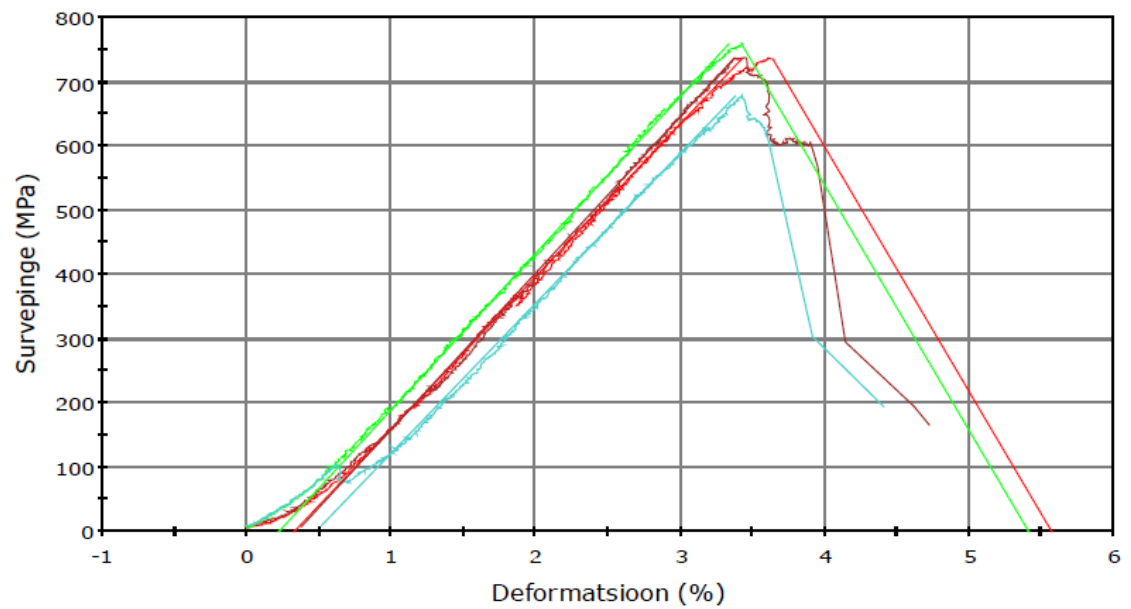


Joonis 23.

Tabel 3.7 Termotöödeldud puhtast epoksüüdist survekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävlühenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Survetugevus (MPa) | Katsekeha kogulühenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | ET-1      | 3,49                                     | 22,8                             | 766,7              | 0,48                          |
| 2 | ET-2      | 3,83                                     | 24,9                             | 843,4              | 0,54                          |
| 3 | ET-3      | 4,13                                     | 23,7                             | 669,6              | 0,58                          |
| 4 | ET-4      | 4,12                                     | 24,4                             | 717,0              | 0,59                          |
|   | Keskmine: | 3,89                                     | 24,0                             | 749,2              | 0,55                          |

### 3.3.2.3 Termotöötlusteta nanolisandiga katsekehade survekatsed

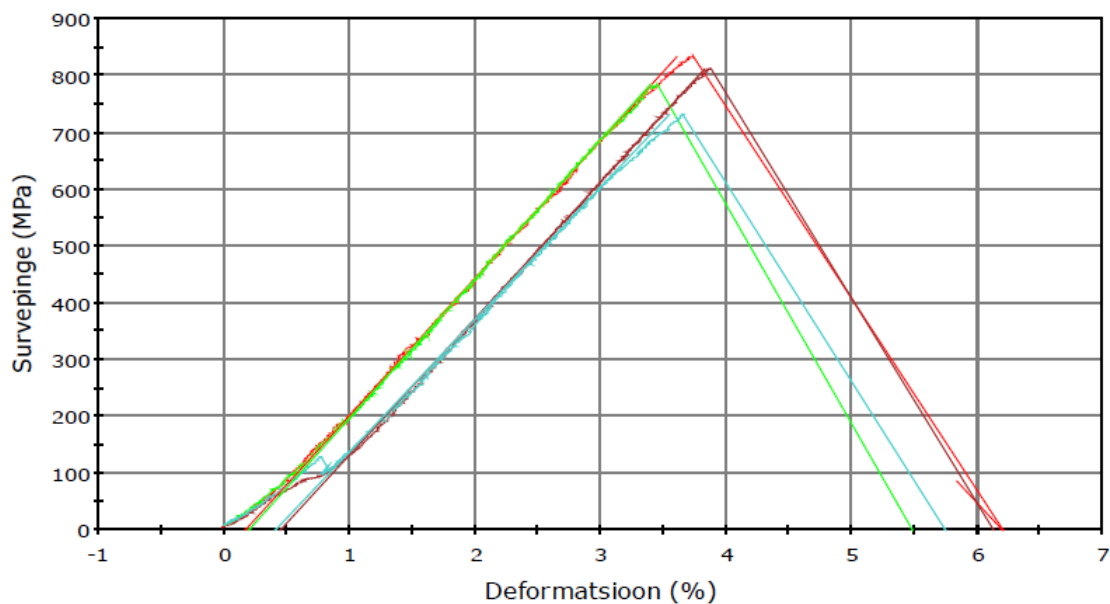


Joonis 24.

Tabel 3.8 Termotöötlusteta nanolisandiga survekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline<br>jäävlühenemine<br>purunemisel (%) | Elastsusmoodul<br>0,05%-0,25%<br>(GPa) | Survetugevus<br>(MPa) | Katsekeha<br>kogulühenemine<br>(mm) |
|---|-----------|--|--|-----------------------|-------------------------------------|
| 1 | N-1       | 3,64   | 23,7                                   | 735,0                 | 0,51                                |
| 2 | N-2       | 3,90   | 24,3                                   | 605,4                 | 0,55                                |
| 3 | N-3       | 3,42   | 24,4                                   | 758,8                 | 0,48                                |
| 4 | N-4       | 3,60   | 23,3                                   | 615,3                 | 0,51                                |
|   | Keskmine: | 3,64   | 23,9                                   | 678,6                 | 0,51                                |

### 3.3.2.4 Termotöödeldud nanolisandiga katsekehade survekatsed

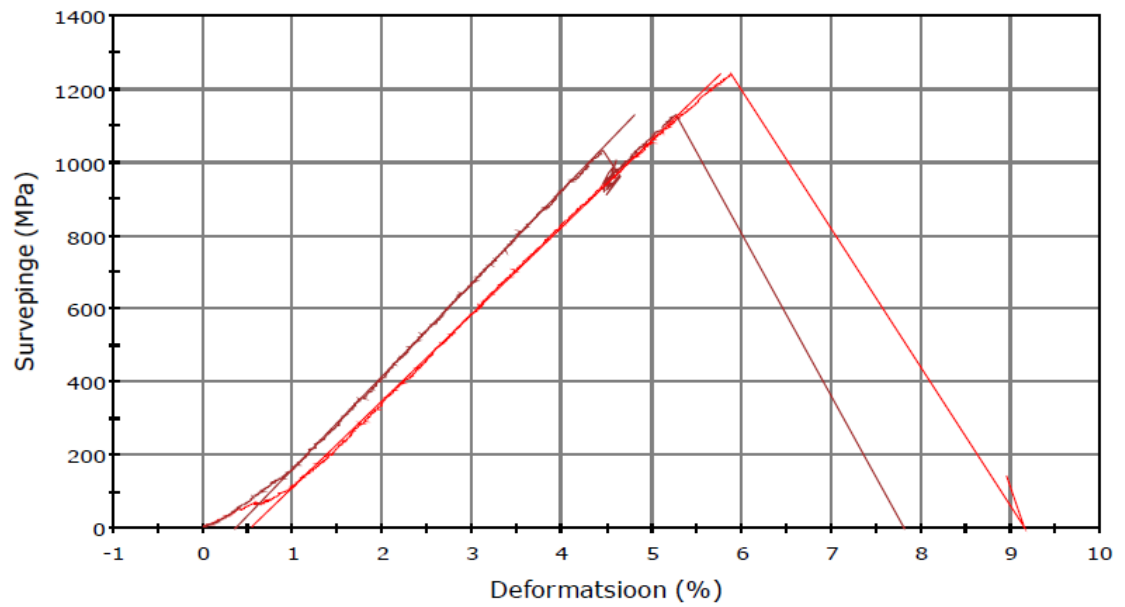


Joonis 25.

Tabel 3.9 Termotöödeldud nanolisandiga survekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline jäävlühenemine purunemisel (%) | Elastsusmoodul 0,05%-0,25% (GPa) | Survetugevus (MPa) | Katsekeha kogulühenemine (mm) |
|---|-----------|--|----------------------------------|--------------------|-------------------------------|
| 1 | NT-1      | 3,74                                     | 24,2                             | 833,5              | 0,53                          |
| 2 | NT-2      | 3,83                                     | 24,0                             | 812,5              | 0,55                          |
| 3 | NT-3      | 3,45                                     | 24,5                             | 785,6              | 0,49                          |
| 4 | NT-4      | 3,65                                     | 23,3                             | 732,1              | 0,51                          |
|   | Keskmine: | 3,67                                     | 24,0                             | 790,9              | 0,52                          |

### 3.3.2.5 Prepreg katsekehade survekatsed



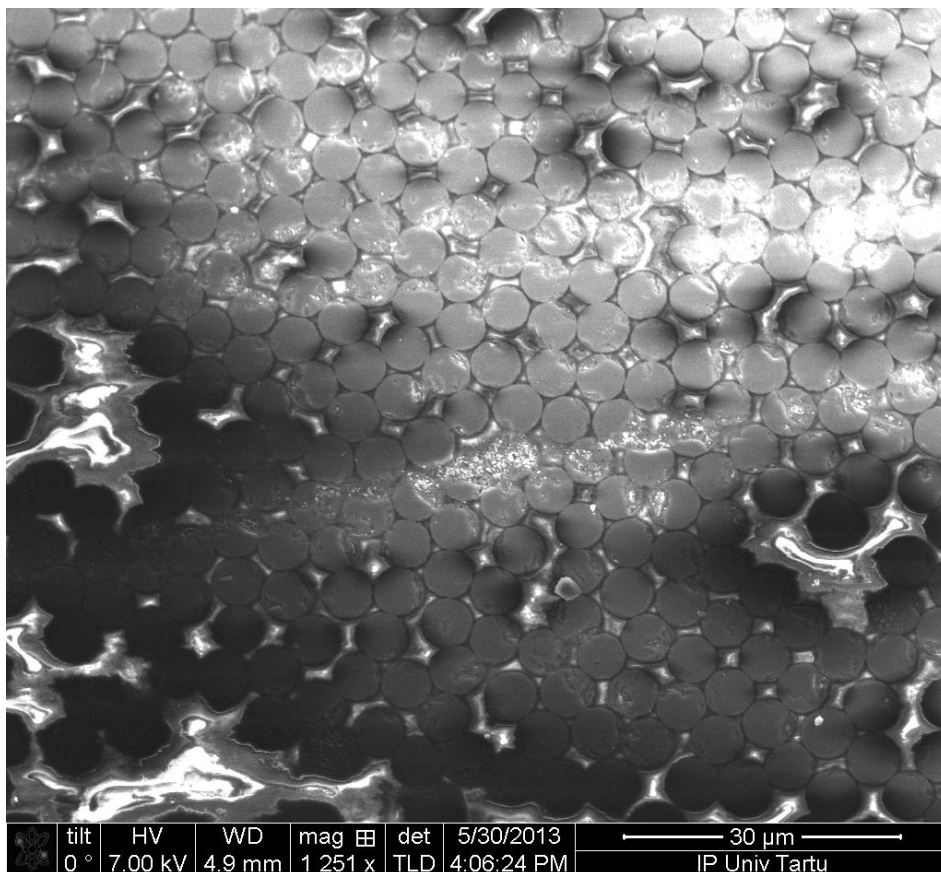
Joonis 26.

Tabel 3.10 Prepreg survekatsekehade andmed

|   | Katsekeha | Suhteline<br>jäävlühenemine<br>purunemisel (%) | Elastusmoodul<br>0,05%-0,25%<br>(GPa) | Survetugevus<br>(MPa) | Katsekeha<br>kogulühenemine<br>(mm) |
|---|-----------|--|---------------------------------------|-----------------------|-------------------------------------|
| 1 | P-1       | 5,88   | 23,6                                  | 1241,9                | 0,83                                |
| 2 | P-2       | 5,27   | 25,3                                  | 1130,0                | 0,74                                |
| 3 |           |  |                                       |                       |                                     |
| 4 |           |  |                                       |                       |                                     |
|   | Keskmine: | 5,58   | 24,5                                  | 1186,0                | 0,79                                |

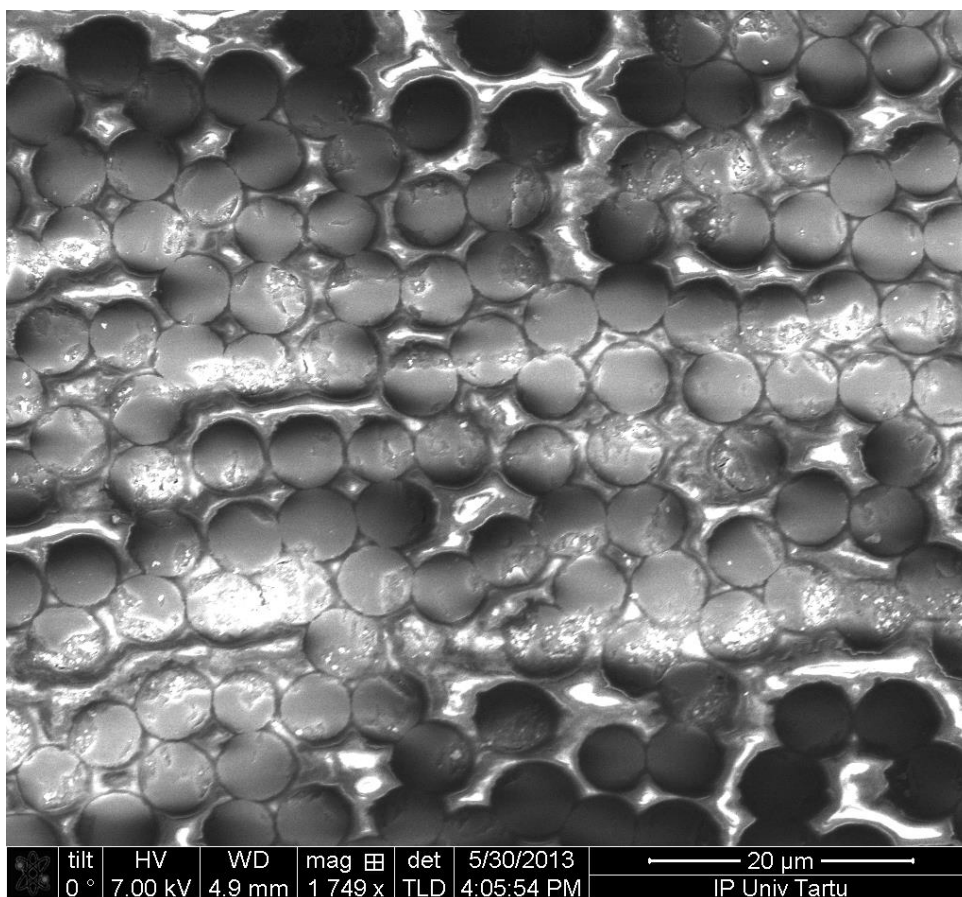
### 3.3.3 Katsekehade ristlõike uuring

#### 3.3.3.1 Termotöötluseta puhta epoksüüdvaiguga tõmbekatsekeha.



Joonis 27. Ülevaade hea kiudude ja vaigu jagunemisega piirkonnast.

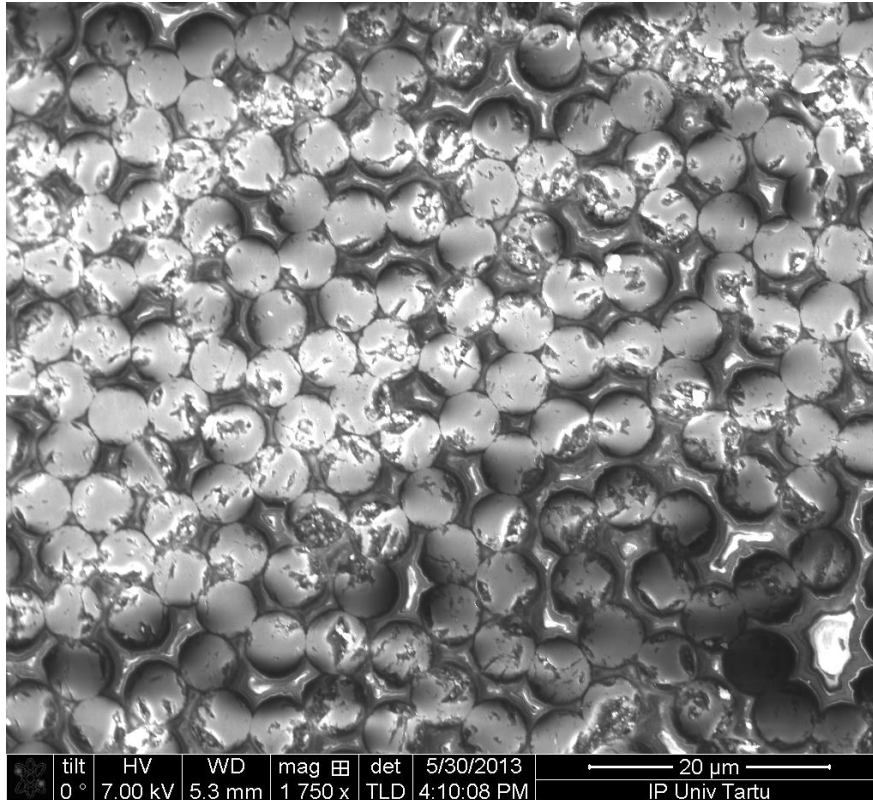
Nagu Joonisel 27. näha, esineb tõmbekatsekeha ristlõikes piirkondi, kus kiud ja vaik on väga hästi jagunenud ja kiud on ilma silmatorkavate deformatsioonideta ning ümarad. Selles defektivabas piirkonnas on iga kiu vahel õhuke vaigu kile ja ei esine suuri piirkondi, kus on liigselt vaiku, ega vaiguvaeseid piirkondi, kus on kiud tihedalt ilma vaiguta üksteise vastu surutud. On ka näha, et sellise piirkonna kõrval on väga suuri vaigurikkaid alasid, mida võib lugeda suurteks defektideks. Sellised piirkonnad ei tööta pingete ülekandmisel hästi ja vaik võib oma rabeduse tõttu liiga vara puruneda. Selle läbi tekib katsekehas kiudude kihitumine ning enneaegne purunemine.



**Joonis 28.** Ülevaade piirkonnast, kus esineb vaigurikkaid alasid.

Joonisel 28 on näha, kuidas sama katsekeha teises piirkonnas ümbritseb liigne vaik kiudude kogumeid. Mõnel juhul tekivad vaigust pikad jooned, mis kiudude kogumeid eraldavad. See võib olla tingitud teataval määral ka tõmbekatsekehade valmistamise viisist. Tõmbekatsekehad valmistati vormis, mis on kindlate mõõtmetega ja koosneb matriitsist ja templist, mis sellele peale pressitakse. Kuna pind, mida pressitakse, on küllalt suur, avaldub laminaadile pinnaühiku kohta üsna väike jõud ja üleliigset vaiku ei pressita piisavalt välja. See võibki olla põhjuseks, miks vaigurikkaid piirkondi on rohkem kui teistel katsekehadel.

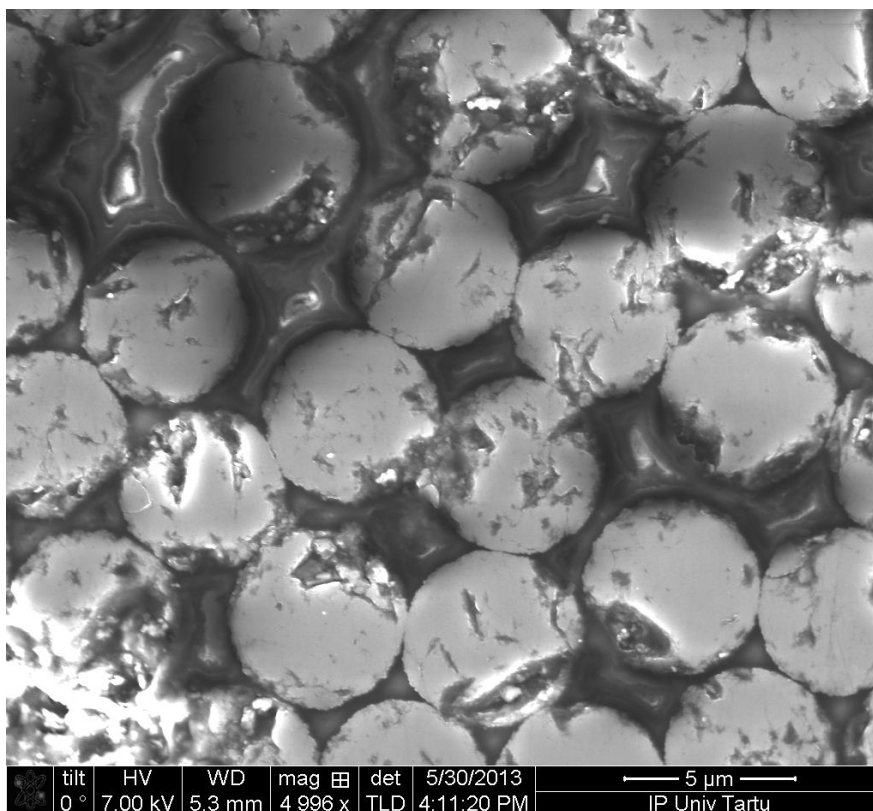
### 3.3.3.2 Termotöötlusteta puhta epoksüüdvaiguga survekatsekeha.



**Joonis 29.** Ülevaade kiudude ja vaigu jagunemisest survekatsekehas.

Ka Joonisel 29. on näha, et esineb vaigurikkaid piirkondi. Üldiselt oli saadud piltide alusel otsustades ka survekatsekehal defektsus üsna ulatusulik.

Uuritud survekatsekeha oli juba eelnevalt katseseadmes käinud ja survepurunemine oli teatud piirkonnas toimunud. Uuritav pind oli purunenud kohast ligi 10mm eemal, näiliselt täiesti terves piirkonnas. Ka ristlõike eelneval töötlemisel ei tuvastatud mingeid mõrasid ega muid iseärasusi. Mikroskoobi piltidelt on aga näha praktiliselt kõigil kiududel defekte. See näitab, kuidas toimib pingete ülekanne terve kiu ulatuses. Olgugi, et purunemine toimus kaugel piirkonnast, mida uuriti, on siiski kiud ja ilmselt ka maatriks terves katsekeha ulatuses vigastatud. See annab ettekujutuse ka süsinikkiudkomposiitides toimuvast, kui neid on purunemise lähedaselt koormatud.

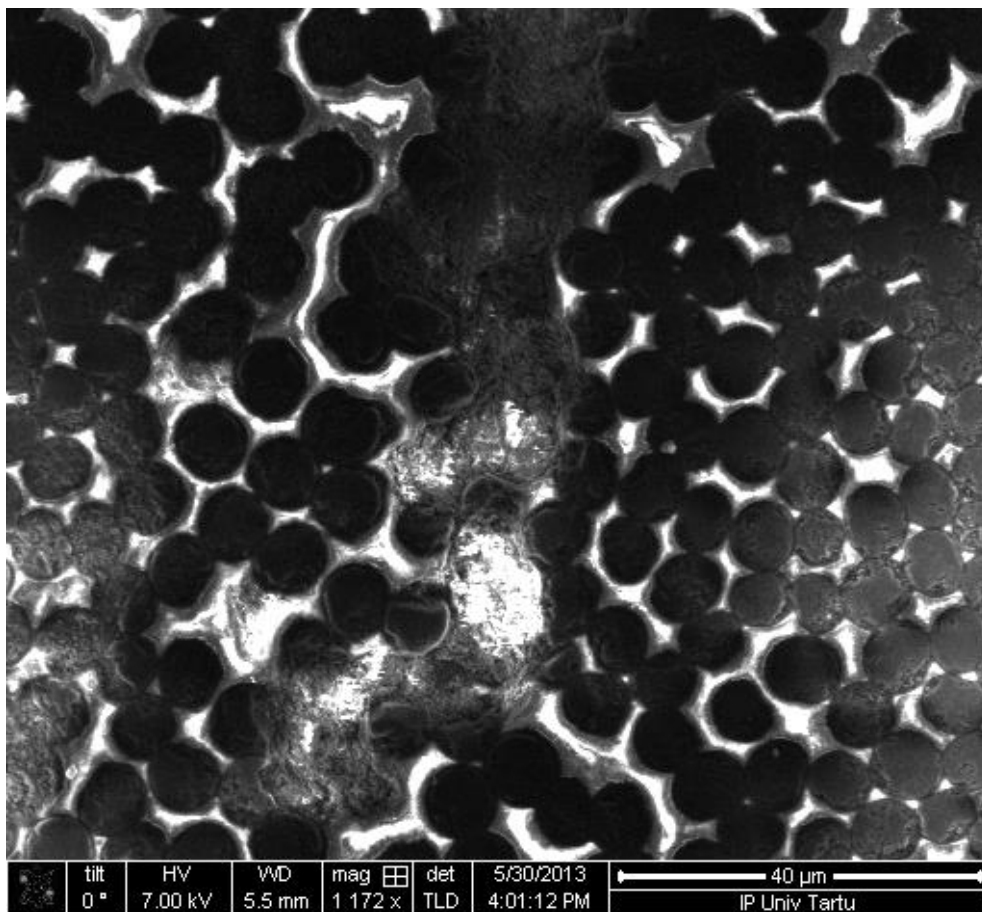


**Joonis 30.** Kiudude kahjustused.

Joonisel 30. on lähemalt näha defektseid kiudusid, mis on oma tugevuse piiril ühe korra survele koormatud.

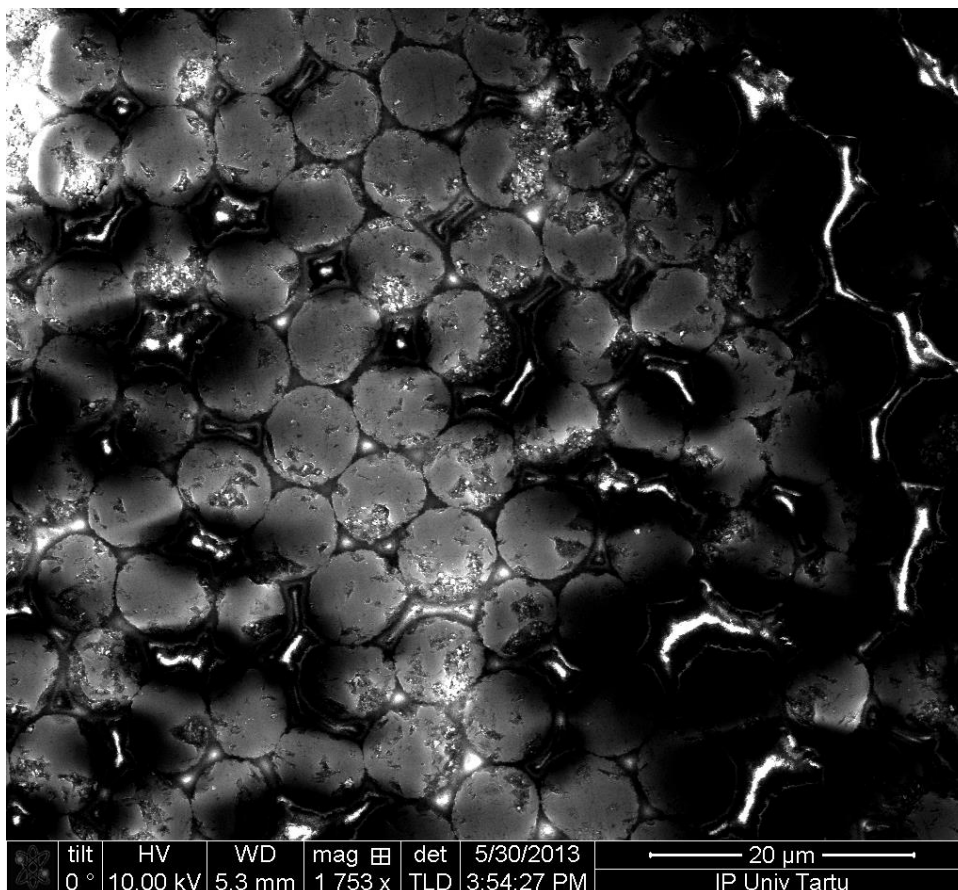


### 3.3.3.3 Prepreg-materjalist katsekeha toorik



**Joonis 31.** Ülevaade tüüpilisest kiudude ja vaigu jagunemisest prepreg-materjalis.

Joonisel 31. on prepreg-materjalist tooriku ristlõike pind. Analoogselt valmistatud toorik on aluseks nii tõmbe- kui ka survekatsekehadele. Pildilt on näha kiudude diameetri suurem varieerumine, võrreldes TohoTenax-i IMS65 süsinikkiuga. Samuti on märgatav teatav kiudude deformatsioon. Viimane võib olla tingitud kas kiu enda või prepreg-materjali tootmisprotsessist. Üldiselt on kiudude ja vaigu jagunemine ühtlasem, kui teistel, käsitsi lamineeritud katsekehadel.



**Joonis 32.** Kiudude kuju deformatsioonid.

Joonisel 32 on täpsemalt näha kiudude kuju deformatsioonid, kus kiud on pressitud veidi lapikuks.

Tõseks võib pidada ka tootja väidet süsiniknanotorude kasutamise kohta antud prepreg-materjali maatriksis. Kuna süsiniknanotorud parandavad oluliselt vaigu juhtivaid omadusi, oli prepreg-materjalist katsekeha uurimisel meetodist tulenevalt probleeme seoses uuritava pinna laadumisega, mis kandus üle terve objekti. Selle tõttu oli probleeme arusaadavate kujutiste saamisega. Tavaliste, puhta epoksüüdvaiguga lamineeritud katsekehade puhul seda probleemi ei täheldatud.

### 3.4 Tulemused ja arutelu

Üldiselt võib katsete tulemustega rahul olla. Ebaõnnestunud katseid on vähe ja ka need ebaõnnestused valdavalt ühe probleemi tõttu. Katsekehad kippusid libisema. Tegu on väga tugevate materjalidega ja nii väikesest katsekehast piisavalt tugevalt kinni hoida on keeruline. Peale kuitahes väikest nihkumist, tekib katsekeha ja katseseadme käppade vahele peenike kõvenenud vaigu puru, mis toimib tahke määrdena. Õnneks on nendelt graafikutelt ja tabelitest võimalik saada piisavalt infot, et tulemusi tõeselt tõlgendada. Nagu praktika näitab, on väga suureks teguriks mehhaaniliste omaduste juures kiudude orientatsioon. Sellele järeldusele jõuti ka autori eelnevas töös.[1] Nii samuti võib olla vaigu ebaühtlane polümerisatsioon mehhaaniliste omaduste teatava kõikumise põhjuseks just termotöötlemata kastekehadel. Nagu näitasid ka kastekehade ristlõike uuringud skaneeriva elektronmikroskoobi all, on defekte just kiu ja vaigu ebaühtlase jagunemise tõttu üsna palju.

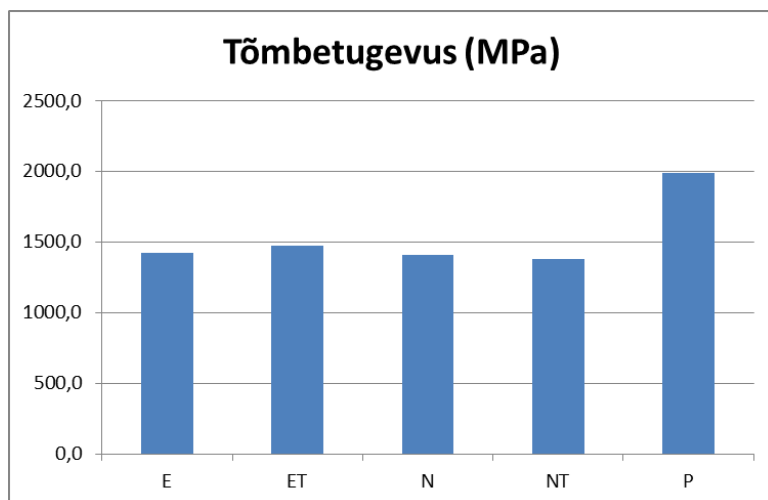
#### 3.4.1 Tõmbekatsed

Tõmbekatsete puhul saadud graafikud on tüüpilised jäikadele komposiitidele. Purunemine toimus terve tööpinna ulatuses ja ei olnud lokaliseeritud mingisse kindlasse piirkonda. Kiud purunesid erineval ajal ja erinevas kohas. Jälgisime mehhaanilisi omadusi, mis oleksid pidanud seeriade lõikes muutuma. Erinevate seeriade tõmbetugevused on toodud allpool olevates tabelites. (Tabel 3.12) ja (Joonis 20.)

**Tabel 3.11** Tõmbetugevuste võrdlus

| Katsekeha tüüp | Tõmbetugevus (MPa) |
|----------------|--------------------|
| E              | 1357               |
| ET             | 1478               |
| N              | 1455               |
| NT             | 1379               |
| P              | 1992               |

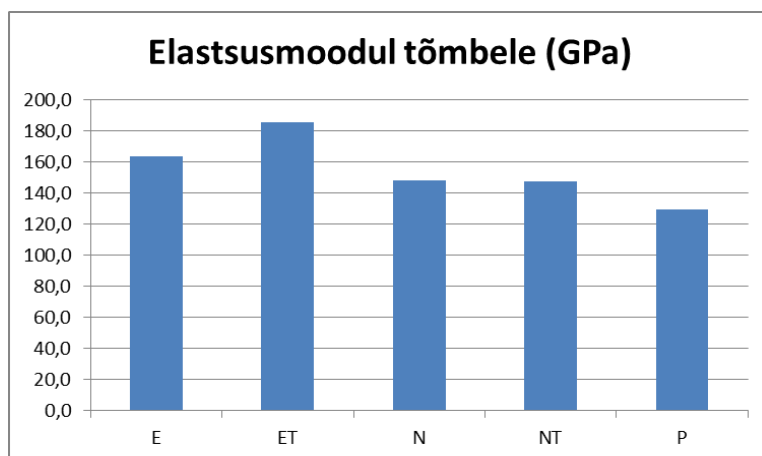
Tabelis 3.12 on katseandmetest välja toodud erinevate katsekehade tõmbetugevused.



**Joonis 33.** Tõmbetugevused seeriade lõikes.

**Tabel 3.11** Elastusmoodulite võrdlus

| Katsekeha tüüp | Elastusmoodul (GPa) |
|----------------|---------------------|
| E              | 167                 |
| ET             | 185                 |
| N              | 149                 |
| NT             | 146                 |
| P              | 129                 |



**Joonis 34.** Elastusmoodulid seeriade lõikes.

Tõmbetugevuste alusel on välja joonistunud teatud kindlad seaduspärasused. Ootuseks oli mehhaaniliste omaduste suurenemine iga erineva lisa töötuse või lisandiga seonduvalt.

Nagu eelnevalt räägitud, termotöötuse eesmärgiks oli viia lõpule vaigu polümerisatsiooniprotsess, nii, et kõik võimalikud ristsidemed oleksid moodustunud ja tugevusomadused seeläbi suurenenud. See nii ka toimib. Antud töös on termotöötuse positiivne mõju märgatav, aga avaldub tagasihoidlikumalt. Termotöödeldud puhta epoksüüdvaiguga vormitud katsekehade (ET) tõmbetugevus on tavalistest, puhta epoksüüdvaiguga vormitud kastekehadest (E) tõmbetugevusest ~8,2% suurem. Autori eelmises töös oli selleks vaheks ~16% [1]. Selline erinevus võib olla tingitud mitmetest teguritest, kuid peamiseks on kindlasti käsitsi lamineerimisest tulenev kiudude orientatsiooni teatav juhuslikkus. Nagu näha ristlõike piltidelt, esineb katsekehades palju defekte ka kiu ja maatriksi ühtlases jagunemises. Esineb palju vaigurikkaid piirkondi ja nende kõrval palju vaiguvaeseid piirkondi. Mõlemad toimivad komposiiti nõrgendavate teguritena.

Elastsusmooduli kasv oli aga märgatav ja suurenes ~9,7%, mis näitab, et termotöötlusel on otsene mõju antud komposiidi maatriksi omadustele. Kindlasti peegeldub see ka tõmbetugevuse tõusus.

Nagu eelnevalt räägitud, on nanolisandi lisamisega täheldatud süsinikkiudkomposiidi mehhaaniliste omaduste tõusu, eriti paindele ja survele. Nanotorud vähendavad pragude teket ja nende edasi kandumist ning muudavad vaigu sitkemaks. Seda kõike eeldusel, et kõige tähtsam komponent, ühtlane dispergeerimine, on tagatud. Antud töös avaldus samuti teatav tõmbetugevuse kasv. Termotöötlemata nanolisandiga katsekehade (N) tõmbetugevuse kasv võrreldes katsekehadega E, oli ~6,7%. Siiski oli tõmbetugevuse kasv läbi termotöötuse veidi suurem kui nanolisandi kasutamise korral.

Elastsusmoodul vähenes. Võrreldes katsekehadega E, oli katsekehade N elastsusmoodul ~11,1% väiksem.

Elastsusmooduli langusest võib järeldada, et nanotorud on maatriksis aglomeerunud pundardena ja vähendavad nii vaigu jäikust. Mehhanismiks võib olla ühte piirkonda koondunud nanotorude ja vaigu vahel sidemete teke, mille arvelt jääb vähemaks kiu ja vaigu vaheliste sidemete ning vaigu siseste ristsidemete arv. See tekitaks olukorra, kus piirkonniti esineb oluline maatriksi jäikuse langus. Nanotorude koondumine pundardeks võib olla tingitud lisandi kontsentraadis olevate nanotorude kehvast dispergeeritusest, ebapiisavast segamisest hilisemal maatriksisse viimisel või ka kiudude immutamise eripärast. Kõik see võib viia elastsusmooduli languseni ja mõjuda samuti ka mehhaanilistele omadustele. Termotöödeldud nanolisandiga katsekehade (NT) korral aga tõmbetugevus aga praktiliselt ei tõusnud. Tõus võrreldes katsekehdaega E oli ~1,6%. Elastsusmoodul oli madal ja sarnanes katsekehade N. Siinkohal võib jällegi põhjuseid otsida samadest teguritest, mis eelpool kirjeldatud.

Läbi sai viidud ka lisakatse õhukese vaigu kilega süsiniklaminaadi pinnal. Plaan oli näha, kas on kuidagi moodi täheldatav mingisugune musta tooni intensiivsuse muutus üle suure pinna. Tulemuseks oli tumedamate piirkondade kogunemine 10-15mm suuruse diameetriga laikudeks. See näitab, et peale nanolisandi segamist vaigu maatriksisse on aglomeraatide teke tugevalt soositud. Kuna sellise nanokomposiidi puhul on kõige tähtsam CNT-de ühtlane dispergeeritus, ei pruugi lisandist selliste piirkondade tekke tõttu olla mehhaanilistele omadustele mingit kasu. Pigem ongi see põhjuseks, miks elastsusmoodul langeb. Katsekehadeks olevas komposiidis on aglomeraatide teke ilmselt oluliselt väiksema ulatusega, kuid on võimalus, et see toimub terves katsekeha mahus.

Joonisel 35 on näha tumedamate piirkondade teke laminaadi pinnal. Tegemist on vormitud detailiga, milles on kasutatud sama lisandit, samades vahekordades, nagu käesoleva töö katsekehadel.



Joonis 35. CNT-de kogumite tekkimine laminaadi pinnal olevas vaigukiles.

Prepreg katsekehad on kõigist võimalikest versioonidest kõige probleemivabamad ja vähemate defektidega, kuid ka neil esineb ristlõike pildi alusel kiudude deformatsiooni. Samas on nende kiu ja maatriksi jagunemine kõige ühtlasem. Samuti saime kinnitust, et töös kasutatavas prepreg-materjalis on maatriksisse dispergeeritud CNT-sid. Suurepäraseid mehhaanilisi omadusi kinnitas kas tõmbekatse. Olgugi, et üks kastekehade libises haaratsite vahel, õnnestus fikseerida ka selle katsekeha elastsusmoodul. Üllatusena võib tõdeda, et elastsusmoodul on tõmbe puhul madalam kui E, ET, N või NT katsekehade puhul. Sellel on ka seos oluliselt suurema tõmbepikenemisega. Selle on tinginud ilmselt heast kiudude orientatsioonist, teiste omadustega süsinikkiu kasutamisest ja nanotorudega dopeeritud spetsiaalsest vaigust. Elastsusmoodul võrreldes katsekehade E on  $\sim 22,7\%$  väiksem. Antud tootja materjalivalikus on valdavalt prepreg materjalid, millel on kõrged elastsusmoodulid. Tõmbetugevuse eelis katsekehade E ja ET ees on  $\sim 31,9\%$ . Selline suur erinevus ongi põhjuseks, miks prepreg materjalide kasutamine on muutumas üha populaarsemaks ja paljudes tähtsates rakendustes isegi nõutavaks.

Kui erinevaid probleeme analüüsida, on võimalik siiski tulemustes kõige suuremaid kõikumisi tekitava probleemina eraldada kiudude orientatsiooni. See seletab katsetulemustes nii mõnegi seaduspärasuse. Põhiliste punktidenä võib välja tuua selle, et juba väikeste hälvete tõttu kiudude õigest suunast, kaotab komposiit suure osa oma mehhaanilistest omadustest ja erinevate nurkade all olevad kiud on komposiidis nii

öelda erineva pikkusega. Viimane põhjustab olukorra, kus osad kiud hakkavad enne tõmbele tööle kui teised ja purunevad varem, enne, kui teised, „pikemad“ kiud, on jõudnud tööle hakata. See seletab ka kiudude erineva purunemise eri aegadel ja eri kohtades. Käsitsi lamineerimine on kiudude orienteerumise mõttes üsna riskiderohke meetod. Ristlõike uuring aga kinnitas, et tõmbekatsekehade korral on ka kvaliteedi probleemid, mis väljenduvad kiu ja maatriksi ebaühtlaselt jagunemisena. Need defektid võivad koos kiudude vale orientatsiooniga koosmõjus, olla eriti ohtlikud. Nagu tulemustest näha, peab ka nanolisandite segamisel vaigu maatriksisse kasutama muid meetodeid, et aglomeraatide teke ei oleks nii soovitud ja lihtne.



**Joonis 36.** Tõmbekatse

Joonisel 21 on toodud tõmbekatsekeha tüüpiline purunemispilt.

### **3.4.2 Survekatsed**

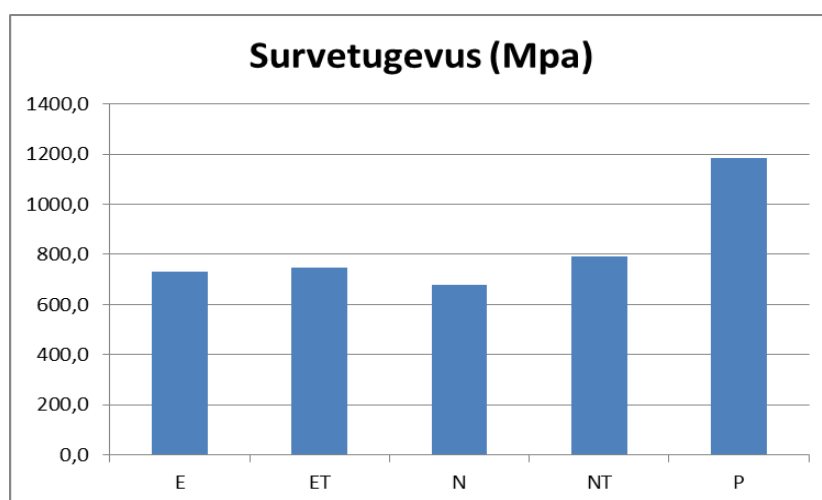
Survekatsete puhul esinesid samuti samad tähelepanekud katsete läbiviimisel kui ka graafikutel, nagu autori eelnevas töös[1]. Purunemine toimus jäigale kehale omaselt 45 kraadise nurga all. Toimus puhas survepurunemine. Otsarõngad täitsid oma funktsiooni ja läbinõtkumisi ega viltu vajumisi ei täheldatud. Kuna katsed on läbi viidud vastavalt



ISO604 standardile, on ette nähtud elastsusmooduli mõõtmise suhtelise lühenemise vahemikus 1-3 %. Selle tõttu aga ei olnud võimalik saada õigeid elastsusmooduli väärtusi. Survekatsekehade osas vaatleme seega peamiselt survetugevust. Survekatsekehades on kiudude orientatsioon oluliselt paremini kontrollitav kui tõmbekatsekehade korral. Seega võib kiudude orienteerituse jätta vähemtähtsamale kohale, kui tõmbekatsekehade korral.

**Tabel 3.12** Survetugevuste võrdlus

| Katsekeha tüüp | Survetugevus (MPa) |
|----------------|--------------------|
| E              | 731                |
| ET             | 749                |
| N              | 679                |
| NT             | 791                |
| P              | 1186               |



**Joonis 37.** Survetugevused seeriade lõikes.

Tõmbetugevuse tõus termotöötamise mõjul on olnud väga väike. ET katsekehade tõmbetugevuse kasv võrreldes katsekehadega E on ~2,5%. Autori eelmises töös oli selleks vaheks ~13% [1] Siinkohal võib rolli mängida defektide olemasolu nii katsekeha sees kui ka pinnal. Samuti on alati asja seotud ka teatav juhuslikkus. Tendents on siiski survetugevuse kasvuks. Nagu oli näha tõmbekatsekehade korral, suurenes siiski ka elastsusmoodul, mis on survekatsete korral väga oluline. Mida ühtlasemalt on vaik polümeriseerunud, seda paremat külgtuge see kiududele pakub. Kui aga vaigu ja kiu

jagunemine ristlõike ulatuses ei ole ühtlane, võivad defektsed kohad saada purunemise algatajateks. Ristlõike uurimine nende defektide olemasolu ka kinnitas. Kuna vaigu roll on survekatsekehade juures palju olulisem kui tõmbekatsekehadel, siis võib kiu ja maatriksi ebaühtlasest jagunemisest tulenevad defektid liigitada kõige tähtsamateks teguriteks komposiidi tugevusomaduste kõikumise juures.

Nanolisandi mõju peaks olema survetugevusele üks suurimaid. CNT-ga dopeeritud vaik peaks pakkuma süsinikkiududele paremat külgtuge ja vähendama läbinõtkumise ja purunemise ohtu. Samuti toimivad CNT-d vaigu maatriksis delamineerumist vähendava komponendina, mis peaks aitama survekatsel pragude teket ja arengut pidurdada. Survetugevus katsekehade N puhul võrreldes katsekehadega E vähenes ~7,1%. Selle põhjuseks võivad olla sarnaselt tõmbekatsega CNT-de aglomeraadid maatriksis. Samas peab mainima, et pooled tulemused oli veidi kõrgema survetugevusega kui katsekehade E puhul. Katsekehade NT-de puhul paranes survetugevus ~7,6%. Siin võib põhjuseks olla termotöötamise mõju ristsidemete tekkele ja maatriksi ühtlustamisele.

Prepreg katsekeha korral on survetugevused oluliselt kõrgemad. Võrreldes katsekehadega E on survetugevuse vahe ~38,4%. Siinkohal võib öelda, et põhilised tegurid nii kõrge survetugevuse saavutamiseks on lisaks kiudude orientatsioonile ka spetsiaalne CNT-ga dopeeritud vaik ja süsinikkiud. Kui vaadata surve kogulühenemist, võiks eeldada selle ja tõmbekatsete andmetele toetudes, et ka elastsusmoodul survele on madalam kui käsitsi lamineeritud katsekehadel.

Kokkuvõtvalt võiks antud katsetuste juures kiudude orienteerimise probleemi veidi rohkem tagaplaanile asetada ja vaadelda teisi tegureid. Põhjus, miks igas katseseerias tulemused seinast seina kõiguvad, on ilmselt kiudude ja maatriksi ebaühtlasest jagunemisest ja nanolisandi puhul CNT-de ebapiisavast disperseeritusest. Olgugi, et prepreg-materjali puhul oli märgata kiudude deformatsiooni, on kiu ja maatriksi jagunemine selgelt tähtsam. Need väited leidsid kinnitust ka eelpool kirjeldatud katse ja ristlõike uurimise kaudu.



**Joonis 38.** Survekatse

## Kokkuvõte

Käesolevas töös on uuritud süsinikkiudplastiku mehhaanilisi omadusi ja nende parandamise võimalusi selliste tehnoloogiliste lisandite, nagu süsiniknanotorude vaigumaatriksisse disperseerimise ning termotöötluste kaudu. Töö oli suunatud lahendamaks Tragi OÜ toodetavate mehitamata lennukite tiiva konstruktsioonis esinevaid probleeme ja leidmaks turul pakutavate materjalide sobilikku kombinatsiooni, et optimeerida nii ettevõtte toodangus materjalikasutust kui ka tootmistehnoloogiat.

Töö esimeses osas on tutvustatud probleemi ja võimalikke lahendusi. Ära on kirjeldatud teemaks olevate materjalide põhilised omadused, nende kasutusvõimalused ja tootmisprotsessid. Samuti on loetletud lähtematerjalide tootjad ja nende materjalide põhilised omadused.

Katsekehade jaoks vajalikust eeltööst ja edasisest tegevusest on juttu töö teises osas. Täpsemalt on räägitud ka termotöötluste läbiviimisest ning kasutatud temperatuuriprogrammidest.

Kolmandas osas on kirjeldatud uuritava materjali mehhaaniliste omaduste määramise katselist osa. Räägitud on katseseadmest ja kirjeldatud on katsete läbiviimine. Esitatud on katsete tulemused graafikute ja tabelitena ning arutlus tulemuste üle iga erineva katsekeha tüübi kohta. Samuti on lisatud katsekehade ristlõike uuring, mille eesmärk oli uurida kiudude ja maatriksi jagunemist erineva tehnoloogiaga valmistatud komposiitides.

Katseandmetest on määratud epoksüüdvaigust ja süsinikkiududest koosneva komposiitmaterjali tugevusomadused. On uuritud süsiniknanotorude vaigule lisamise mõju komposiidi tugevusomadustele ja nanoprepreg-materjali omadusi. Määratud on

uuritavate materjalide tõmbe- ja survetugevused ning elastsusmoodulid. Analüüsitud on elastsusmooduli muutumist lisandite maatriksisse viimisel.

Põhilisteks leidudeks oli süsiniknanotorude lisandi vähene mõju süsinikkiudkomposiidile. Analüüsi käigus leiti lisakatse abil sellele ka tõenäoline põhjendus. Samuti oli üllatuslik väga suur prepreg-materjali tugevusomaduste eelis teist tüüpi komposiitide ees. Elektronmikroskoobi pilte arvestav tugevusomaduste analüüs näitas, et kvaliteetse komposiidi valmistamiseks on väga oluline kiudude õige orienteerimine komposiidis. Lisaks sellele mängib suurt rolli ka kiudude ja maatriksi ühtlane jagunemine.

Käesolev töö andis olulist infot selle kohta, kuidas praegu turul olevaid lähtematerjale kasutades, saaks parandada süsinikkiudplastiku mehhaanilisi omadusi. See kõik andis ettekujutuse Tragi OÜ tootmisprotsessi sobivate materjalide omadustest ja eripäradest. Samuti selgus ka probleeme ühe või teise materjali kasutamise juures.

Töö tulemuseks võib öelda, et praegu turul olevate lisandite ja materjalide omadusi on uuritud ja võimalikud variandid välja selekteeritud. Kogu töös leiduv info läheb Tragi OÜ-s kasutusse uute tehnoloogiate ja materjalide juurutamiseks.

Autor tänab oma juhendajaid H. Kõrvelit ja H. Siimonit. Veel tänab autor M. Saarnat, U. Joosti ja Rando Saart osutatud abi eest antud töö teostamisel.

# **The effect of technical nano-additives on the mechanical properties of carbon fiber composites**

## **Summary**

The aim of this study was to determine the mechanical properties of carbon-fiber composite and the possibility of enhancing them through using technological additives, like dispersing carbon nanotubes into the resin matrix. This study was made to solve the problems in the unmanned aeroplane wing construction, produced by Tragi Ltd. Also to find suitable material combinations for optimizing production process and the usage of materials.

In the first part of the study we introduced the problem and possible solutions. The overview of manufacturing process and properties of used materials is given. Also all the specific material information and manufacturers overview.

All the groundwork and further actions have been described in the second part of the study. More specifically the heat treatment process and used temperature profiles are under discussion.

The testing of mechanical properties is in the third part of the study. Information about the used testing equipment and all of the graphs and tables with the results are presented for every specimen type. Also a surface analyze has been done to investigate the fiber and matrix uniform distribution.

Tensile and compression strength of the carbon fiber composite has been determined. The effects of dispersed carbon nanotubes in the matrix on the mechanical properties and on the properties of prepreg-material have been investigated. The tensile strength, compressive strength and elastic modulus of the carbon fiber composite has been stated. The change in elastic modulus has been observed when nano-additives are introduced.

The main finding is the low effect of carbon nanotube additive on the carbon fiber composites mechanical properties. The possible reason was found through an extra test during the analyzing process. Also a very suprising result is the addvantage in mechanical properties of prepreg-materials over other laminates. The electron microscope images incorporated with the obtained mechanical properties showed that a very inportant aspect of getting a high quality material is the right orientation of fibers in the composite. The even distribution of fibers and resin will have also a big effect on the mechanical properties.

The study gave us a lot of useful information on how to enhance the mechanical properties of carbon fiber composite through the usage of marketed materials. It gave a clear vision about the properties and peculiaritys of the suitable materials that could be used in the production process of Tragi Ltd. We also learned about the problems with using one or the other material.

As the conclusion we can say that the mechanical properties of the marketed materials have been determined and the data necessary for practical use and for the introduction of these new materials in the production process was obtained from this study.

## Kasutatud kirjandus

1. T.Tikk „Süsinikkiudplastiku mehhaanilised omadused ja termotöötlus“  
UT 2010
2. Tragi Ltd website  
[[http://tragi.ee/tragi\\_801\\_x.htm](http://tragi.ee/tragi_801_x.htm)] (25.05.2013).
3. Zoltek, „What is carbon fiber“  
[<http://www.zoltek.com/carbonfiber/>] (25.05.2013).
4. TohoTenax Europe  
[<http://www.tohotenax-eu.com/>] (25.05.2013).
5. HJ3 Composite Technologies  
[<http://www.hj3.com/pages/en/history.htm>] (25.05.2013).
6. TohoTenax „Manufacturing Process“  
[[http://www.tohotenax.com/tenax/en/products/pro\\_carbon02.php](http://www.tohotenax.com/tenax/en/products/pro_carbon02.php)] (25.05.2013)
7. K. Pillai and S. S. Ray „Epoxy-based Carbon Nanotubes Reinforced Composites“ National Centre for Nano-Structured Materials, CSIR South Africa (2011)
8. Epoxy resin overview  
[<http://en.wikipedia.org/wiki/Epoxy>] (25.05.2013)
9. Rajashree Hirlekar „Carbon Nanotubes And It's Applications: A Review“ Bharati Vidyapeeth's College of Pharmacy, India (2009)
10. M.Daenen „The Wondrous World of Carbon Nanotubes“ Eindhoven University of Technology (2003)



11. SWCNT and MWCNT pictures  
[<http://www.engfahad.net/2009/05/carbon-nano-tube-cnt-2.html>] (25.05.2013)
12. N. Saifuddin, „Carbon Nanotubes: A Review on Structure and Their Interaction with Proteins,“ Department of Science, Mathematics, and Computing, Universiti Tenaga Nasional, Malaysia (2012)
13. Y. Y. Huang, E. M. Terentjev „Dispersion of Carbon Nanotubes: Mixing, Sonication, Stabilization, and Composite Properties“ Department of Chemical Engineering and Biotechnology ,University of Cambridge (2012)
14. D. Mao, „Improving Mechanical Properties of Nanocomposites Using Carbon Nanotubes,“ Applied Nanotech, Inc. Austin, (2009)
15. Nanocyl website. „MWCNT“  
[<http://www.nanocyl.com/en/CNT-Expertise-Centre/Carbon-Nanotubes/Multi-wall-Nanotubes-MWNT>] (25.05.2013)
16. Hexcel – Prepreg manufacturer.  
[[http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg\\_Technology.pdf](http://www.hexcel.com/Resources/DataSheets/Brochure-Data-Sheets/Prepreg_Technology.pdf)] (25.05.2013)
17. [www.composite.about.com](http://www.composite.about.com) „What are prepregs“  
[<http://composite.about.com/od/eqptprepreggers/a/What-Are-Prepregs.htm>] (25.05.2013)
18. TohoTenax „Tenax carbon fiber / filament yarn“  
[<http://www.tohotenax-eu.com/en/products/tenax-carbon-fibre/filament-yarn/ims.html>] (25.05.2013)
19. Toho Tenax „Products & Properties“

[[http://www.tohotenax-eu.com/fileadmin/tohotenax/downloads/Produkte/Technische%20Datenblaetter/en/Filament\\_Yarn\\_Overview\\_2011-03.pdf](http://www.tohotenax-eu.com/fileadmin/tohotenax/downloads/Produkte/Technische%20Datenblaetter/en/Filament_Yarn_Overview_2011-03.pdf)] (25.05.2013).

20. MGS Kunstharzprodukte GMBH.

[<http://www.mgs-online.com>] (24.05.2013).

21. Nanocyl „Products/EPOCYL2“

[<http://www.nanocyl.com/en/Products-Solutions/Products/EPOCYL2>] (25.05.2013)

22. Gurit

[<http://www.gurit.com/about.aspx>] (25.05.2013)

23. Gurit „SE 84 NANO datasheet“

[<http://www.gurit.com/files/documents/se-84-nanolev-1v2pdf.pdf>] (25.05.2013)

24. C. Soutis, „Compression testing of pultruded carbon fiber-epoxy cylindrical rods,“ Journal of Material Science 34 , 3441-3446 (2000).

25. A. E. Pearson, „Capabilities of compression test methods for evaluating unidirectional carbon fiber reinforced composites,“ The Faculty of the Department of Materials Engineering San Jose State University. (1990)

**Lihtlitsents lõputöö reprodutseerimiseks ja lõputöö üldsusele kättesaadavaks tegemiseks**

Mina \_\_\_\_\_ Taavi Tikk \_\_\_\_\_

(*autori nimi*)

(isikukood: \_\_\_\_\_ 38708272733 \_\_\_\_\_)

1. annan Tartu Ülikoolile tasuta loa (lihtlitsentsi) enda loodud teose  
**Tehnoloogiliste nanolisandite mõju süsinikkiudplastiku  
mehhaanilistele omadustele**

(*lõputöö pealkiri*)

mille juhendaja on \_\_Phd Hele Siimon ja Heino Kõrvel\_\_\_\_\_,

(*juhendaja nimi*)

- 1.1.reprodutseerimiseks säilitamise ja üldsusele kättesaadavaks tegemise eesmärgil, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace-is lisamise eesmärgil kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni;
- 1.2.üldsusele kättesaadavaks tegemiseks ülikooli veebikeskkonna kaudu, sealhulgas digitaalarhiivi DSpace'i kaudu kuni autoriõiguse kehtivuse tähtaja lõppemiseni.
2. olen teadlik, et punktis 1 nimetatud õigused jäävad alles ka autorile.
3. kinnitan, et lihtlitsentsi andmisega ei rikuta teiste isikute intellektuaalomandi ega isikuandmete kaitse seadusest tulenevaid õigusi.

Tartus/Tallinnas/Narvas/Pärnus/Viljandis, \_30.05.2013\_ (*kuupäev*)

\_\_\_\_\_  
(*allkiri*)